LIBRARY

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHOEFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, V. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, A. FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, V. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, V. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

151. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben December 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

F. Foerster und *F. Böttcher*, Über die elektrolytische Reduktion saurer Vanadinlösungen. (Mit 34 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 10. 30.)

D. L. Talmud und *S. D. Suchowolskaja*, Stabilität des elementaren Schaumes. (Eingegangen am 20. 10. 30.)

L. Piatti, Zur Kenntnis binärer Gemische. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 30.)

Fortsetzung auf der 3. Seite des Umschlages

Abhandlungen über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel.

II. Röntgenspektrogramme von Camphercelluloids mit verschiedenem Gehalt an Campher[1]).

Von

J. R. Katz, J. C. Derksen, C. A. Kramers, Kurt Hess und Carl Trogus[2]).

(Aus dem Propädeutisch-anorganisch-chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 30.)

Das Röntgenspektrum von Celluloid ohne Campher besteht aus breiten unscharfen Interferenzen. Durch Vergleich mit Nitrocellulose in Faserform wird gezeigt, dass diese Interferenzen als Aggregate von verschmolzenen verbreiterten Kristallinterferenzen aufzufassen sind.

Durch Campherzufügung wird das Gitter der Nitrocellulosemicelle im Celluloid umgebaut unter Bildung einer (vielleicht mehrerer) Campher-Nitrocelluloseverbindung(en), welche ein eigenes Röntgenspektrum geben.

Bei Dehnung der Celluloidstreifen spalten sich die Interferenzkreise in Segmente; dadurch lässt sich mit Sicherheit nachweisen, dass sowohl die Nitrocellulosemicelle wie die Micelle der Verbindung sich bei der Dehnung parallel legen, also längliche Form besitzen.

Es lässt sich daher die in der ersten Abhandlung gewonnene Einsicht, dass solche Verbindungen bei der Bildung des Celluloids entstehen, mit neuen Beweisen belegen.

1. Beschreibung der Celluloidspektra.

Das Röntgenspektrum eines ungedehnten Celluloids, das 30 bis 40% Campher enthält, sieht wie das Spektrum einer amorphen Substanz aus. Es wurde daher vor wenigen Jahren noch von den erfahrensten Forschern auf diesem Gebiete für ein amorphes Röntgenspektrum gehalten.

---

[1]) I. Teil: Z. physikal. Ch. (A) **149**, 371. 1930. [2]) Auf Grund der zwischen Herrn Kurt Hess und mir getroffenen Verabredung, das Thema „Additionsverbindungen der Nitrocellulose“ gemeinsam zu verfolgen, werden auch die bereits von meinen Mitarbeitern und mir abgeschlossenen Arbeiten, wie die vorliegende, gemeinsam veröffentlicht. *J. R. Katz.*

K. H. Ueda[1]) kam auf Grund von Vergleichung mit den Röntgenspektrogrammen von Nitrocellulose in Faserform schon zu einer weiteren Klärung. Da seine Beobachtungen uns unvollständig und seine Schlussfolgerungen unsicher scheinen, haben wir das Problem noch einmal eingehend studiert und dabei besonders die Parallele mit den im I. Teil beschriebenen optischen Versuchen ins Auge gefasst.

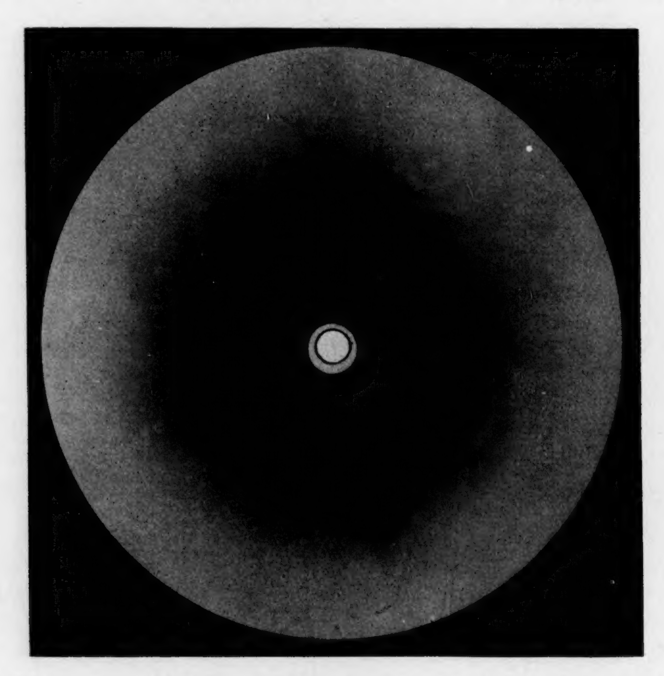


Fig. 1. Röntgenspektrum von ungedehntem „Celluloid ohne Campher“. (*B*- und *C*-Interferenz sichtbar.)

Untersucht wurde darum die gleiche Serie Celluloids mit 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50% (und dazu noch 60%) Campher[2]), welche uns zum ersten Teile unserer Untersuchung gedient hatte. (Der Camphergehalt war wiederum berechnet als Gewichtsteile Campher auf Gewichtsteile Campher + Nitrocellulose.) Die angewandte Nitrocellulose enthielt 11·1% Stickstoff.

„Celluloid ohne Campher“ mit Benzol, Aceton, Alkohol 1 : 1 : 1, aber ohne Campher (Gelatiniermittel) hergestellt, sonst genau so, z. B.

---

[1]) K. H. Ueda, Z. physikal. Ch. **133**, 350. 1928. [2]) Synthetischer, optisch inaktiver Campher.

in der Kochpresse, behandelt wie gewöhnliches Camphercelluloid[1]) und die bei der Herstellung dieses Celluloids gebrauchte Nitrocellulose (in zerknüllter Form, also ohne bevorzugte Faserrichtung) zeigen beide als intensivste Interferenz einen sehr breiten, sehr unscharfen Ring, den wir weiterhin die C-Interferenz des Celluloids nennen wollen. Derselbe ist breiter und unschärfer, wie wir jetzt wissen, als ein Flüssigkeitsring meistens ist[2]). Er hat einen Diameter von 29·4 mm bei 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte; diesem Diameter entspricht — nach der BRAGGschen Formel berechnet — eine „Identitätsperiode" von 4·40 Å. Schon die Breite des Ringes stimmt zur Vorsicht gegen die Annahme eines amorphen Röntgenspektrums. Und bei der Vergleichung eines Faserdiagramms von Nitrocellulose (Nitroramie) von ähnlichem (11·0 bis 11·5 % N) und etwas höherem Stickstoffgehalt (13·5 % N)[3]) zeigt es sich, dass dieser scheinbar amorphe Ring aus der Verschmelzung einer Gruppe verbreiterter benachbarter Kristallinterferenzen entstanden ist (teils von solchen auf dem Äquator, teils von benachbarten Interferenzen der ersten Schichtlinie)[4]).

Innerhalb dieses (scheinbar amorphen) Ringes liegt beim Celluloid ohne Gelatiniermittel ein zweiter, viel schmälerer Ring, den wir die B-Interferenz des Celluloids nennen wollen; derselbe entspricht in seiner Lage nahezu der innersten Äquatorialinterferenz im Kristalldiagramm einer faserförmigen Nitroramie (Diameter bei Celluloid ohne Campher 16·4 mm bei 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte, d etwa 7·64 Å). Um den C-Ring herum liegt nun eine ziemlich intensive diffuse Schwärzung, in deren ziemlich scharfem Rande man noch einen schmalen Ring vermuten kann. Bei zerknüllter Nitro-

---

[1]) Es waren also keine selbstgegossenen Films, sondern aus Blöcke geschnittene; die Blöcke waren nach dem gewöhnlichen industriellen Verfahren hergestellt (Knetmaschine, Walzen, Kochpresse usw.). Inwieweit Filme, welche aus einer Lösung von Nitrocellulose und Campher in Alkohol-Aceton 1 : 1 auf einer Glasplatte gegossen worden sind, das gleiche Röntgenspektrum haben, bleibt näher zu untersuchen.
[2]) Nach der z. T. noch unveröffentlichten Erfahrung von J. R. KATZ bei der Untersuchung einiger Hunderte von Flüssigkeitsspektren. [3]) Letztgenanntes Präparat, welches durch besonders scharfe Kristallinterferenzen gekennzeichnet ist, war von KURT HESS und CARL TROGUS nach einem besonderen Verfahren hergestellt worden.
[4]) Wo es sich um eine Gruppe verschmolzener Interferenzen handelt, kann man den nach der BRAGGschen Formel berechneten Wert d schwerlich einen „Netzebenenabstand" nennen. Da doch ein Namen erwünscht ist, sprechen wir am besten von „Identitätsperiode" (in Anführungszeichen).

cellulose ist derselbe gut sichtbar; die genannte diffuse Schwärzung ist hier schwächer.

Machen wir jetzt hintereinander Röntgenaufnahmen von unseren Camphercelluloids mit verschiedenem Camphergehalt, so zeigen sich die folgenden Änderungen:

Die *B*-Interferenz nimmt an Intensität ab bei zunehmendem Camphergehalt. Bei 5% ist sie noch intensiv sichtbar, bei 10% noch eben sichtbar, bei 15% ist sie verschwunden. Dagegen tritt eine Interferenz von sehr kleinem Diameter auf, die in

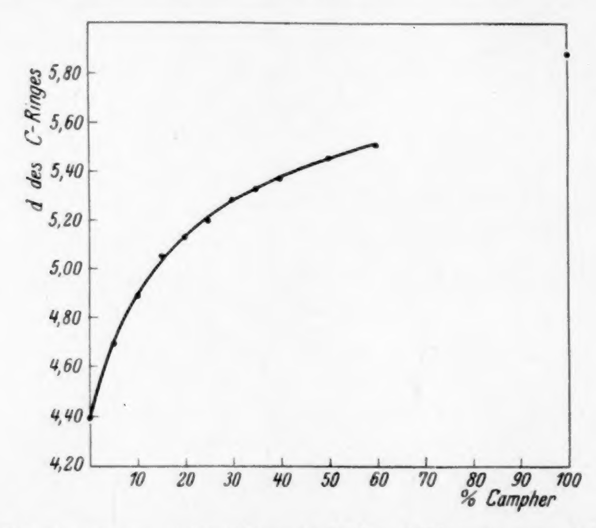


Fig. 2. Abhängigkeit der „Identitätsperiode des *C*-Ringes“ vom Camphergehalt. (Schematisiert zu einer kontinuierlichen Kurve).

Celluloid ohne Campher und in der faserförmigen Nitrocellulose fehlte (*A*-Interferenz); anfänglich noch sehr schwach, hat sie bei höherem Camphergehalt (50 bis 60%) eine bedeutende Intensität[1]), bleibt aber bei den Celluloids ziemlich unscharf (ebenso wie die anderen Interferenzen des Celluloids). Der Raum innerhalb dieses kleinen Ringes (Diameter 6·6 bei 40 mm Abstand zwischen Präparat und Platte, *d* etwa 19 Å), in dem auch die Reste der zentralen Schwärzung fallen,

[1]) Ihre Lage bleibt dieselbe, wenn die Röntgenröhre mit 25 oder mit 45 Kilovolt Spannung arbeitet; sie stammt daher wohl sicher nicht von der Bremsstrahlung her. Über Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung wird später berichtet werden, falls sie etwas Neues in bezug auf diese Frage lehren sollten.

ist meistens ziemlich intensiv geschwärzt. Es ist daher nicht gut möglich zu sehen, ob innerhalb dieser Interferenz eine mit noch kleinerem Diameter liegt[1]).

Die *C*-Interferenz bekommt einen kleineren Diameter, und zwar einen um so kleineren, je grösser der Camphergehalt wird (Fig. 2 und Tabelle 1).

Die *C*-Interferenz wird schmäler und bei zunehmendem Camphergehalt schärfer begrenzt. Die diffuse Schwärzung um den *C*-Ring herum nimmt an Intensität bedeutend ab. Jetzt wird eine vierte Interferenz, die *D*-Interferenz, als ein schmaler scharfer Kreis sichtbar, der gerade dort liegt, wo in den Diagrammen von Celluloid ohne Campher die Grenze der diffusen Schwärzung lag.

Aus diesen und den weiter unten folgenden Beobachtungen, sowie aus der Vergleichung mit den Diagrammen faserförmiger Nitrocellulose wird es deutlich, dass das Diagramm eines Celluloids nur scheinbar ein amorphes Diagramm ist, in Wirklichkeit aber ein Kristalldiagramm der Nitrocellulose mit verbreiteten Kristallinterferenzen ist[2]).

Es würde schwer fallen, allein aus diesen röntgenspektrographischen Beobachtungen weitgehende Schlüsse über die innere Struktur des Celluloids zu ziehen; es sind ja die beobachteten Interferenzen so unscharf und so wenig zahlreich. Glücklicherweise ist das Celluloid ein stark dehnbarer Stoff; und bekanntlich führt es bei solchen Substanzen meistens weiter, wenn man auch Röntgenaufnahmen in stark gedehntem Zustande macht. Besonders ist das hier der Fall, wo die optischen Untersuchungen es sehr wahrscheinlich gemacht haben, dass die Substanz aus länglichen Micellen mit Eigendoppelbrechung bestehen, die sich bei starker Dehnung nahezu vollständig parallel richten. Die Celluloids wurden (als 8 mm breite Streifen) senkrecht zur Oberfläche durchstrahlt; eine Asymmetrie des Röntgenbildes (vertikal verschieden von horizontal) lässt sich daher nur durch eine Parallelorientierung der Micelle erklären. Würde man stäbchenförmige Präparate untersucht haben, welche weniger breit als die Öffnung der Blende sind, so hätte

[1]) Ein kontinuierlicher Übergang des *B*-Ringes in einen *A*-Ring, oder Interferenzen, welche zwischen beiden liegen, wurden nie beobachtet. *A*- und *B*-Ring sind offenbar ganz verschiedene Interferenzen, ebenso *B*- und *C*-Ring. [2]) Schon eine Nitroramie mit 11 % *N* hat nach C. Trogus unschärfere Interferenzen als eine solche von 13·5 % *N*, eine Tatsache, deren Bedeutung noch nicht sicher festzustellen ist. Auch sind die Interferenzen etwas verschieden; liegen z. B. an etwas verschiedener Stelle.

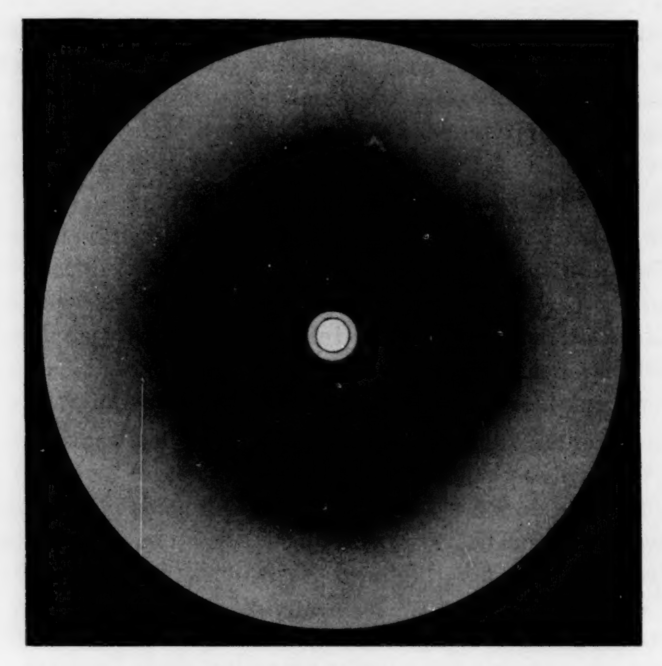


Fig. 3. Röntgenspektrum des „Celluloids ohne Campher“. maximal gedehnt. Dehnungsrichtung vertikal.
(*B*-Interferenz sichtbar, Intensitätsmaxima im *C*-Ring.)

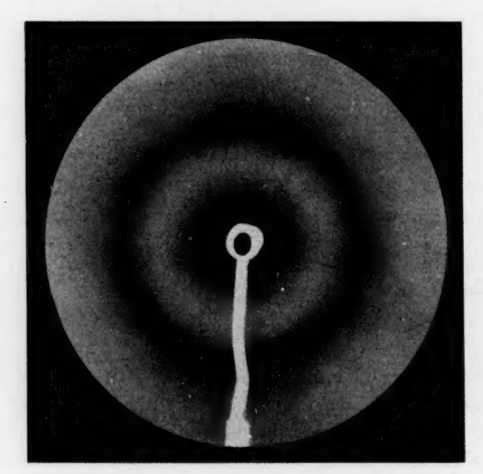


Fig. 4. Röntgenspektrum eines Celluloids mit 50 % Campher maximal gedehnt. Dehnungsrichtung vertikal.
(*A*-Interferenzen anwesend, *B*-Interferenzen fehlend; im Negativ waren auch die *D*-Interferenzen sichtbar.)

diese Garantie nicht bestanden, sondern die Schmalheit der Präparate hätte eine Parallelorientierung vortäuschen können.

Bei 0% Campher spaltet der *B*-Ring sich in zwei Segmente, äquatorial in bezug auf die Dehnungsrichtung. Da diese Segmente jetzt auf einer kleinen Länge alles Licht bekommen, das bei der ungedehnten Substanz über 360° verteilt wird, wird die Intensität (und damit die Deutlichkeit) der *B*-Interferenz viel grösser. Ähnliches wird am *B*-Ringe bei der Dehnung der Proben von Camphercelluloid beobachtet. Die *B*-Interferenz ist jetzt bei einem Gehalt von 25% nicht mehr sichtbar. Der neue Ring von kleinem Diameter (*A*-Interferenz), der bei grossem Camphergehalt sichtbar wird, spaltet sich gleichfalls in zwei Äquatorialsegmente und nimmt dadurch an Deutlichkeit zu. Der *C*-Ring bekommt durch die Dehnung zwei Intensitätsmaxima am Äquator; zu einer vollkommenen Spaltung kommt es aber nicht. Sehr auffällig ist, dass die Spaltung des *C*-Ringes bei 40% schon schwächer ist als bei 35%, bei 50% sehr schwach und bei 60% nicht mehr nachweisbar ist. Unterhalb 40% ist die Spaltung des *C*-Ringes überall stark ausgesprochen.

Bei 0% verschmilzt in der Dehnungsrichtung der *C*-Ring mehr oder weniger vollständig mit der vorher beschriebenen ziemlich intensiven Schwärzung, welche zwischen *C*-Ring und *D*-Ring gelegen ist, und mit dem *D*-Ring, so dass eine charakteristische, ellipsenförmige Schwärzung das Diagramm des Celluloids entsteht (Fig. 5). Bei dem Camphercelluloid ist der Habitus der Diagramme ganz verschieden (Fig. 6); durch die geringe Breite und schärfere Begrenzung des *C*-Ringes, durch die geringere Intensität der diffusen Schwärzung zwischen *C*- und *D*-Interferenz tritt keine ellipsenförmige Interferenzfigur auf. Dieser charakteristische Unterschied im Habitus wird durch die oben beschriebene Analyse des Diagramms erklärt (schematische Zeichnungen in Fig. 5 und 6). Der Unterschied im Habitus der Diagramme wird besonders deutlich, wenn man Aufnahmen bei kleinem Abstand zwischen Präparat und Platte macht (30 bis 35 mm).

Der *D*-Ring spaltet sich anders als die *A*-, *B*- und *C*-Ringe, nämlich in zwei Segmente, welche von der Dehnungsrichtung durchschnitten werden. Er ist jetzt als schmale, scharfe Interferenz sichtbar. Weiter wird jetzt noch eine neue Interferenz (*E*-Interferenz) sichtbar, welche sich gleichfalls in zwei Segmente gespalten hat, welche von der Dehnungsachse durchschnitten werden. Meistens ist die *E*-Interferenz bei den Celluloids nur als scharfe äussere Grenze einer diffusen Schwärzung

sichtbar. Zu erwähnen ist, dass die diffusen Schwärzungen zwischen *C*- und *D*-Ring einerseits, zwischen *D*- und *E*-Ring andererseits sich gleichfalls durch die Dehnung nach der Dehnungsrichtung hin konzentrieren. Auch eine *F*-Interferenz ausserhalb der *E*-Interferenz ist sichtbar.

Diese *D*- und *E*-Interferenzen sind in allen Negativen von 0 bis 60% Campher sichtbar; nur wird bei höherem Camphergehalt ihre relative Intensität in bezug auf die Intensität der Äquatorialmaxima der *C*-Interferenzen geringer. Die „Identitätsperioden" dieser beiden Interferenzen ($d = 3{\cdot}40$ und $2{\cdot}46$ Å)[1]) stimmen überein mit den „medianen Sicheln"[2]) im Diagramm der Nitroramie mit 11·1% *N*.

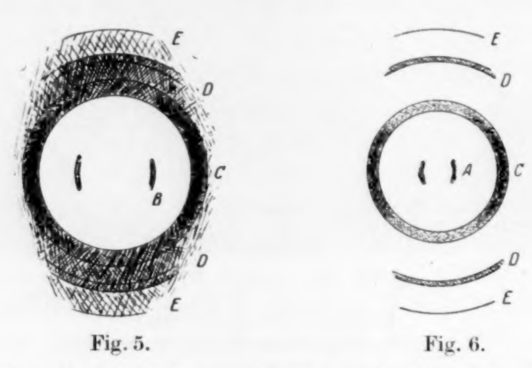


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Schematisierung des Celluloidspektrums.
Links: Ohne Campher. Rechts: Mit viel Campher. Dehnungsrichtung vertikal.

Die Dehnung hat keinen nachweislichen Einfluss auf den Diameter der Interferenzkreise; dieselben bleiben wohl an der gleichen Stelle liegen wie beim ungedehnten Celluloid. Ein Auftreten neuer Interferenzen durch die Dehnung haben wir nicht beobachtet. Den Einfluss des Camphergehaltes auf den Diameter des *C*-Ringes, bei gedehnten Celluloids von Mitte bis Mitte der Interferenz gemessen, ergibt sich aus der Fig. 2 und Tabelle 1. Legt man die gedehnten Streifen in Xylol, so löst sich in 2 bis 3 Tagen der Campher aus dem Celluloid heraus, wobei die dauernde Dehnung des Streifens nicht oder nur

[1]) Die Zahl 2·46 Å bezieht sich auf den Aussenrand der Interferenz (statt auf die Mitte derselben), da nur dieser einigermassen scharf zu vermessen ist beim Celluloid, alle anderen Zahlen auf die Mitte der Interferenzen. [2]) Solche „mediane Sicheln" lassen sich meistens bei Verfeinerung der Versuchstechnik in verschiedene Interferenzen, verschiedenen Schichtlinien angehörend, auflösen.

unbedeutend abnimmt. Ein so entcampherter Streifen gibt (was auch der anfängliche Camphergehalt des Streifens war), das typische Diagramm von Celluloid mit 0% Campher. Auch bei 50 und 60% Campher, wo der C-Ring nur geringe bzw. keine Intensitätsmaxima am Äquator aufweist, werden durch die Entcampherung diese Intensitätsmaxima im C-Ring wiederum stark sichtbar; auch der Diameter des C-Ringes bekommt dabei den gleichen Wert wie bei 0% Campher.

Tabelle 1 enthält die Vermessungen der verschiedenen Negative. Jeder Streifen wurde mehrfach und bei verschiedenem Abstand zwischen Präparat und Platte aufgenommen. Die Tabellen enthalten den Diameter der Ringe, reduziert auf 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte.

Tabelle 1. Röntgeninterferenzen verschiedener Celluloidarten in stark gedehntem Zustand. 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte. Kupferstrahlung (= 1·54 Å).

Camphergehalt in Proz.	Diameter senkrecht zur Dehnungsrichtung (von Mitte zu Mitte)				Diameter in der Dehnungsrichtung (von Mitte zu Mitte)		Diameter in der Dehnungsrichtung (von Aussenrand zu Aussenrand)	
	Interferenz B		Intensivste Interferenz C		Interferenz D		Interferenz E	
	in mm	in Å	in mm	in Å	in mm	in Å	in mm	in Å
0	16·4	7·64	29·4	4·40	39·3	3·40	59·4	2·46
5	16·5	7·60	27·4	4·69	39·5	3·39	58·7	2·47
10			26·2	4·89	39·4	3·40	59·0	2·46
15			25·3	5·05	39·2	3·41	58·7	2·47
20			24·9	5·13	38·2	3·49	58·0	2·46
25	fehlt	fehlt	24·5	5·20	39·9	3·36	58·8	2·47
30	„	„	24·1	5·29	39·2	3·41	58·7	2·47
35	„	„	23·9	5·33	39·7	3·37	58·0	2·46
40	„	„	23·7	5·37	39·7	3·37	59·7	2·45
50	„	„	23·3	5·45	39·4	3·40	59·7	2·45
60	„	„	23·1	5·50	39·4	3·40	nicht vermessbar	

2. Über die Bildung einer Doppelverbindung zwischen Nitrocellulose und Campher.

Versuchen wir nach dieser ausführlichen Beschreibung der Negative die Deutung derselben.

Diese Aufgabe war jahrelang eine der schwierigsten auf dem Gebiet der Röntgenspektrographie hochmolekularer Substanzen, die wir gekannt haben; wusste man anfänglich nicht einmal, ob die Diagramme als amorphe oder kristallinische zu bezeichnen seien. Obige Negative und deren Vermessung lagen dann auch schon seit

1927 zur Publikation bereit; aber wir haben es lange Zeit nicht gewagt, aus denselben definitiven Schluss zu ziehen, obwohl der jetzt gezogene schon damals sehr wahrscheinlich erschien. Es ist ja ein Diagramm, das nur aus so wenigen, unscharf begrenzten Kreisen besteht, schwer mit Sicherheit zu deuten. Besonders klärend war uns hier der im ersten Teil beschriebene Verlauf des Grenzwertes der Anisotropie mit dem Camphergehalt, die erst im letzten Jahr, also viel später, von uns aufgefunden wurde.

In erster Linie lässt sich dann mit Sicherheit schliessen, dass die Nitrocellulose im Celluloid mit 0% Campher (sei es direkt hergestellt oder durch Ausziehen des Camphers mit Xylol erhalten) aus anisodiametrischen Teilchen besteht, die sich bei der Dehnung parallel legen. Und zwar liegen diese parallelen Teilchen dann in der gleichen Richtung wie in der faserförmigen Nitrocellulose[1]). Denn was in einem Falle zu einer Äquatorialinterferenz wird, ist es auch im anderen Falle; und was im ersten Falle eine „mediane sichelförmige" Interferenz ist, welche von der Dehnungsrichtung durchschnitten wird, ist im anderen Falle eine „mediane Sichel", welche von der Faserrichtung durchschnitten wird. Hierdurch wird die Erklärung, die wir — auf den Spuren von H. Ambronn und seiner Schule — zur Erklärung des quantitativen Verlaufs der optischen Anisotropie mit der Dehnung gegeben haben, bedeutend gestützt.

Diese anisodiametrischen Teilchen, die man wohl sicher als längliche Teilchen betrachten darf, sind kristallinischer Natur; denn ihr Röntgenspektrum stimmt überein mit dem von Nitrocellulosen in Faserform, die sicher kristallinisch sind (siehe Fig. 7 und 8). Die viel grössere Unschärfe des Celluloidspektrums erklärt sich vielleicht durch die extrem starke Quellung des Celluloids im Aceton oder im Alkohol in der Knetmaschine[2]), eventuell durch die starke mechanische Behandlung der Micelle bei diesem Kneten im stark gequollenen Zustande. Diese Alternative werden wir später näher untersuchen. Vermutlich ist das Gitter der kristallinischen Nitrocellulose weitgehend unregelmässig geworden, so dass die Substanz als eine „halbwegs amorph gewordene" betrachtet werden kann.

Das Verschwinden der B-Interferenz beweist, dass das Gitter bei der Zufügung von Campher umgebaut wird; schon bei 15% Campher ist bei diesem Umbau ein grosser Teil der Micelle verändert worden. Das Verschwinden der B-Inter-

[1]) Siehe auch K. H. Ueda, loc. cit. [2]) Es wird ja häufig das Röntgenspektrum von Celluloseester unscharf bei den sehr starken Quellungen in organischen Flüssigkeiten.

ferenz scheint uns daher ein äusserst wichtiges Zeichen bei der Beurteilung der Wirkung von Campher (und anderen Substanzen) als Gelatiniermittel. Man könnte ebenso-

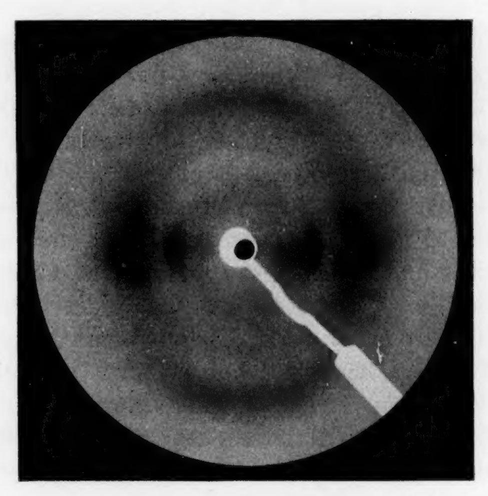


Fig. 7. Röntgenspektrum faserförmiger Nitrocellulose mit 11·0% bis 11·5% *N*. Faserrichtung vertikal.

(Man beachte die Analogie mit Fig. 3, die wie eine vergröberte Fig. 7 aussieht.)

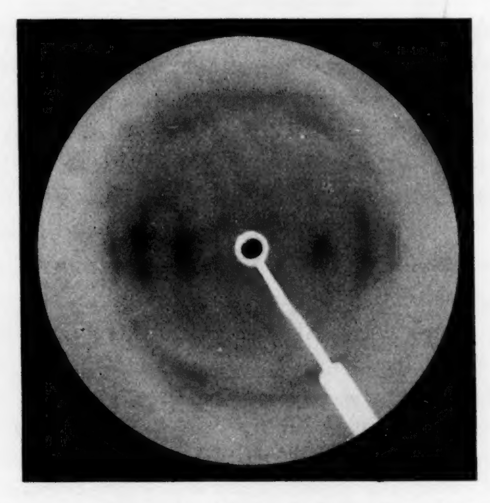


Fig. 8. Röntgenspektrum faserförmiger Nitrocellulose mit 13·5% *N*. Faserrichtung vertikal.

(Man beachte die Analogie mit Fig. 7, die annäherungsweise wie eine Vergröberung von Fig. 8 aussieht.)

gut sagen: Bei der Beurteilung der Wirkung von Campher als Quellungsmittel der Nitrocellulose; denn es ist deutlich, dass die Gelatiniermittel des Celluloids in erster Linie als Quellungsmittel wirken. Diese Quellungsmittel sind so gewählt worden, dass sie einen möglichst hohen Siedepunkt haben, also bei Zimmertemperatur eine möglichst niedrige Dampfspannung[1]). Das Verschwinden der B-Interferenz bei der Campherzufügung lässt sich auch so formulieren: Die Quellung der Nitrocellulose im Campher (bei der Celluloiddarstellung) ist eine intramicellare Quellung.

Das Auftreten der neuen Interferenzen am Äquator ganz nahe beim Durchstosspunkt (A-Interferenzen) liefert nun einen weiteren Beweis, dass sich eine chemische Verbindung von Campher und von Nitrocellulose bei der Celluloidherstellung bildet. Denn wir haben den Nachweis führen können, dass kristallisierter Campher und dass campherähnliche Substanzen in flüssiger Form[2]) an dieser Stelle — so nahe beim Durchstosspunkt — keine Interferenzen haben. Dass die D- und die E-Interferenzen bei der Bildung dieser chemischen Verbindung ihre Lage innerhalb der Versuchsfehler nicht ändern, spricht nicht gegen diese Annahme. Denn bei einigen untersuchten Fällen, bei denen Cellulosederivate in Faserform topochemisch zu neuen Verbindungen durchreagieren, bleibt erfahrungsgemäss die Lage der „medianen Sichel“ nahezu unverändert.

Ungezwungen erklären sich aus dieser Annahme auch die Änderungen, welche der C-Ring bei zunehmendem Camphergehalt erleidet. Einmal ändert sich der Diameter; andererseits aber auch der Charakter des Ringes. Der C-Ring entsteht bei dem Celluloid ohne Gelatiniermittel — vgl. Fig. 3 mit Fig. 7 und 8 — durch die Verschmelzung einer Reihe benachbarter Nitrocellulose-Interferenzen. Der C-Ring der Camphercelluloids entsteht ebenso aus einer Gruppe von benachbarten Kristallinterferenzen der Camphernitrocelluloseverbindung. Die Gruppe ist schmäler, ergibt dadurch eine schmälere C-Interferenz. Es ist daher der C-Ring des Camphercelluloids **nicht** äquivalent mit dem C-Ring des Celluloids ohne Campher. Es ist Zweckmässigkeitssache, dass wir beide C-Ring nennen.

[1]) Flüchtigkeit des Gelatiniermittels kann ja bloss schädlich wirken, würde mit der Zeit zum Verlust des Gelatiniermittels aus dem Celluloid führen.

[2]) Campher selber in flüssiger Form zu untersuchen hat keinen Zweck, weil bei dem hohen Schmelzpunkt des Camphers (180° C) das Flüssigkeitsdiagramm wesentlich anders sein könnte, als wenn es bei Zimmertemperatur aufgenommen wird.

Es ergibt sich aus der Vergleichung eines Celluloids ohne Campher mit den Celluloids mit höherem Camphergehalt (25% und mehr), dass der C-Ring der unveränderten Nitrocellulose verschwunden ist an der Stelle, wo er bei 0% Campher lag; so dass auch hieraus — ebenso wie aus dem Verschwinden des B-Ringes — folgt, dass die längliche Micelle der Nitrocellulose unter dem Einflusse des Camphers verschwinden, indem sie in Micelle ähnlicher länglicher Form, aber verschiedener Gitterstruktur übergehen[1]). Dass auch die umgebildeten Micelle längliche Form haben, geht aus der Spaltung der Interferenzen des Camphercelluloids bei der Dehnung hervor.

Die Meinung K. H. Uedas[2]), dass das Celluloidspektrum als eine Superposition von einem Nitrocellulosespektrum und von einem Campherspektrum aufzufassen ist, wird aber durch diese Beobachtungen mit Sicherheit widerlegt.

Dass bei 60% Campher der C-Ring sich nicht mehr spaltet, im entcampherten Zustande aber eine Spaltung in zwei Intensitätsmaxima im Äquator aufweist, ist nach dem gezeichneten Bilde noch nicht eindeutig zu erklären. Am wahrscheinlichsten scheint es uns, dass hier der C-Ring aus der Superposition zweier Ringe von ungefähr gleichem Diameter besteht: Dem „C-Ring“ der Nitrocellulose-Campherverbindungen, der sich spaltet, und z. B. einem intensiveren Ring von freiem Campher, der sich nicht spaltet. Es könnten aber z. B. auch Interferenzen verschiedener Indizierung zu einem „Ring“ verschmolzen sein.

Die Verbindung zwischen Campher und Nitrocellulose ist sehr wahrscheinlich eine Additionsverbindung von ähnlicher Art, wie sie P. Pfeiffer in seinem Buche über „Organische Molekülverbindungen“ beschrieben hat. (Zu bemerken ist, dass daselbst eine Additionsverbindung von NO_2 an Campher beschrieben wird[3]).) Welches stöchiometrisches Verhältnis die Verbindung hat — weitere Untersuchungen müssen lehren, ob nur eine oder mehrere Verbindungen bestehen[4]) —

[1]) Zweifelhaft bleibt aber bei der Unschärfe der Celluloidinterferenzen, ob noch ein zweiter Faktor hinzukommt, die Bildung einer festen Lösung. Man vergleiche den scheinbar kontinuierlichen Verlauf des Diameters des C-Ringes mit dem Camphergehalt (Fig. 2). Übrigens schliessen die Hypothesen sich keineswegs aus; es könnte ja sowohl Bildung einer Verbindung wie auch Bildung fester Lösung vorliegen. In einer folgenden Abhandlung werden wir diese Frage unter Vergleichung der Spektra von Nitroramie, welche in Campherlösungen verschiedener Konzentration gequollen hat, näher studieren. [2]) K. H. Ueda, loc. cit. [3]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. S. 92. [4]) Letzteres wird aus den weiter unten zu besprechenden Spektra von Camphernitroramie wahrscheinlich.

lässt sich aus den Röntgenversuchen allein nicht ableiten. Andere Untersuchungsmethoden müssen hier ergänzend angewandt werden. Wir sind mit solchen Versuchen gemeinsam beschäftigt.

Zwei Fragen bleiben dann noch zu erörtern. Einmal ob der freie Campher als Kriställchen, oder flüssig (eventuell glasig) (als Gruppen orientierter Camphermoleküle ohne Kristallstruktur) oder als Hüllen um die Micelle der Verbindung anwesend ist; andererseits wie sich die gefundenen Tatsachen mit dem im ersten Teile beschriebenen Ergebnisse der optischen Untersuchung vertragen.

Die Frage, ob der Campher im Celluloid als Kriställchen oder als Flüssigkeit mit orientierten Molekülen vorkommt, wurde zuerst von A. Möhring diskutiert[1]). Sie lässt sich vorläufig aus dem Röntgenspektra des Celluloids nicht mit genügender Sicherheit beantworten, weil die intensivsten Interferenzen des Camphers im festen und im flüssigen Zustande nahezu an der gleichen Stelle liegen und weil die Nichtspaltung des C-Ringes noch nicht eindeutig geklärt ist.

Bemerkenswert war hier das Celluloid mit 60% Campher. Neu hergestellt war es — auch in stark gedehntem Zustande — durchsichtig und anscheinend homogen. Nach einem Jahr aber war es undurchsichtig geworden; der Campher war anscheinend auskristallisiert, einzelne Kriställchen waren aber nicht unter dem Mikroskop sichtbar[2]). Es war nun ein kleiner Unterschied am C-Ring bemerkbar; bei frisch hergestelltem Celluloid hatte derselbe über die ganze Breite die gleiche Intensität; beim alten Celluloid lag in unteren Negativen an der Aussenseite ein Intensitätsmaximum, was mit dem Diagramm von kristallisiertem Campher übereinstimmt. Es liegen dort nämlich zwei Interferenzkreise, von dem der äussere bedeutend intensiver ist, nahe beieinander[3]). Wir haben den (auf 40 mm reduzierten) Diameter der Mitte dieser beiden Ringe vermessen und mit der Lage des C-Ringes verglichen. So wurden für die auf 40 mm Abstand reduzierten Diameter gefunden in Millimeter:

Neues Celluloid	Altes Celluloid	Krist. Campher	Flüssig. Campher
21·5	22·4	22·4	23·1

Der Diameter des Interferenzringes von flüssigem Campher wurde nicht direkt bestimmt, da bei dem hohen Schmelzpunkt des Camphers (180°) der gefundene Diameter des amorphen Ringes nicht direkt auf Zimmertemperatur zu übertragen wäre. Wir haben deshalb das amorphe Spektrum bei drei verwandten Substanzen: Fenchon, Santenon und Bornylformiat aufgenommen, bei Santenon bei etwa 50° C, bei den beiden anderen Substanzen bei Zimmertemperatur, und haben bei allen dreien einen schmalen, auffällig scharf begrenzten amorphen Ring gefunden. Die obige Zahl ergab sich als Mittelwert der Vermessung dieses Ringes bei den drei Substanzen.

---

[1]) A. Möhring, Ambronn-Festschrift (Kollch. Beih.) S. 152. 1926. [2]) Ein Auskristallisieren von Campher bei der Dehnung des Celluloids, welches von anderen Autoren beschrieben worden ist, haben wir an unseren Celluloids nie beobachtet. [3]) Der feste Campher wurde in feiner Pulverform erhalten durch Ausgiessen einer alkoholischen Lösung in Wasser.

3. Vergleichung der röntgenspektrographischen Ergebnisse mit denen der Untersuchung der optischen Anisotropie bei der Dehnung[1]).

Versuchen wir jetzt auf Grund der vorhergehenden optischen und röntgenspektrographischen Versuche zu einem zusammenfassenden Bild über die Struktur des Camphercelluloids zu kommen. Es zeigt sich dann, dass das aus dem Studium der optischen Anisotropie gewonnene Bild vollends bestätigt wird durch die röntgenspektrographischen Versuche. Bei kleinerem Camphergehalt (z. B. bis 10%), liegen unveränderte längliche Nitrocellulosemicelle und längliche Micelle der Campher-Nitrocelluloseverbindung nebeneinander. Die erstgenannten sind stark positiv doppelbrechend in bezug auf die längste Achse der Micelle, die letztgenannten schwach negativ. Je mehr Campher vorhanden ist, um so mehr Micelle haben topochemisch durchreagiert. Wahrscheinlich ist der erste Ast des Grenzdehnungsdiagramms charakterisiert durch den Aufbau des Celluloids hauptsächlich aus diesen beiden Arten von Micellen. Am Ende dieses Asts sind nahezu alle Nitrocellulosemicelle in Micelle der Verbindung umgesetzt worden. Im zweiten Ast der Kurve muss dann der weitere Campher hauptsächlich als solcher im Celluloid liegen[2]). Dieser Campher wird entweder nicht orientiert durch die Dehnung; oder die dadurch entstehende Anisotropie ist nur gering. Der anfänglich positive Wert der optischen Anisotropie bei 40% Campher, welche Eigentümlichkeit bei 45% noch angedeutet, bei 50% verschwunden ist, lässt vermuten, dass bei 50% Campher die letzten unveränderten Nitrocellulosemicelle verschwunden sind. (Alles soweit nicht eine zweite Verbindung mit mehr Campher anzunehmen ist.)

Die langsamere Orientierung der Micelle der Verbindung könnte in Zusammenhang stehen mit der Formveränderung der Micelle durch die Umsetzung in die Verbindung. Ebenso wie Cellulosefasern durch die Nitrierung sehr erheblich dicker werden[3]), könnten die Micelle — wenn die Einlagerung des Camphers hauptsächlich senkrecht zur Längenachse der Micelle geschieht — eine größere Dicke (in bezug auf die Länge) bekommen und dadurch weniger ausgesprochen anisodiametrisch werden[4]). Man vergleiche hierzu die Tatsache, dass bei dem Übergang in die Verbindung die „medianen Sicheln" in der Dehnungsachse ihre Lage nicht merklich ändern, während eine Äquatorialinterferenz von viel kleinerem Diameter auftritt.

---

[1]) Siehe Teil I dieser Abhandlung, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 371. 1930. [2]) In welcher Form muss noch näher geklärt werden. [3]) Hans Ambronn gibt an 30% (Diss. Jena 1914). [4]) Es könnte aber auch die verschiedene Art der Oberfläche (anderes Gleitvermögen der Micelle zueinander) wichtig sein.

4. Übereinstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden.

Drei verschiedene Forschungslinien:

erstens die in der ersten Abhandlung dieser Reihe beschriebene Untersuchung der optischen Anisotropie bei der Dehnung von Celluloid,

zweitens die in der vorliegenden Abhandlung beschriebene röntgenspektrographische Untersuchung des Celluloids,

drittens die von Carl Trogus, Kurt Hess und J. R. Katz[1]) studierte Änderung des Röntgenspektrums faserförmiger Nitrocellulose (Nitroramie) in Campherlösungen

führen daher zu dem gleichen Ergebnis: Nitrocellulose und Campher bilden bei der Einwirkung beider Substanzen aufeinander eine chemische Verbindung. Es ist erfreulich, dass dieses wichtige Ergebnis auf drei verschiedenen Wegen gewonnen worden ist.

Es mag nützlich sein am Schlusse dieser Abhandlung kurz zu beschreiben, welche Änderungen das Röntgenspektrum faserförmiger Nitrocellulose beim Durchreagieren mit Campher erfährt und wie sehr dieselben mit der röntgenspektrographischen Untersuchung der Celluloids parallel gehen. Ausführlich freilich wird die Analyse des Röntgenspektrums der faserförmigen Verbindung erst in einer folgenden Abhandlung gegeben werden.

Tränkt man Nitroramie, z. B. eine mit 11% N (Fig. 7) oder eine mit $13^1/_2$% N (Fig. 8), kurze Zeit mit einer Lösung[2]) von Campher in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Methanol, so verkürzen die Fasern sich stark. Nach Auswaschen mit Methanol und nach dem Verdampfen des Methanols aus den abgepressten Fasern werden dieselben in paralleler Lage durchstrahlt. Die Doppelbrechung war nicht mehr positiv in bezug auf die Faserachse. Alle Äquatorialinterferenzen der Nitroramie, sowie die Interferenzen der ersten Schichtlinie sind verschwunden und von anderen Interferenzen ersetzt worden; die intensiven „medianen Sicheln“ in der Faserrichtung sind nahezu unverändert geblieben[3]). Es liegen jetzt neue Interferenzen am Äquator, scharf gezeichnet; und zwar können wenigstens zwei verschiedene Bilder auftreten. Die Netzebenenabstände betragen d = etwa 18·7 und etwa 13·3 Å, letzterer ist der intensivste. Es hat den Anschein, daß die Lage und eventuell das Vorkommen aller dieser Interferenzen auch vom N-Gehalt der Nitrocellulose abhängt. Die A-Interferenz der Celluloids stimmt anscheinend mit der

[1]) Z. physikal. Chem. (B) 7, 17. 1930. [2]) Optimale Konzentration abhängig vom Muster-Nitroramie; wir haben eine 50%ige Lösung gebraucht. [3]) Soweit man überhaupt von medianen Sicheln reden kann; denn — es sei nochmals bemerkt — bei einem Diagramm mit scharfen Kristallinterferenzen lassen sich dieselben eventuell aufspalten.

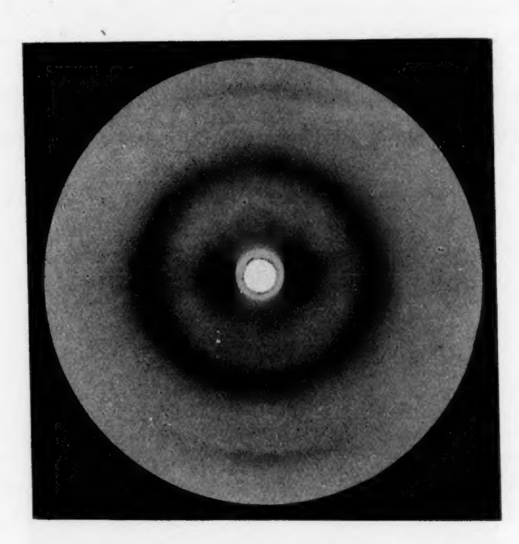


Fig. 9. Röntgenspektrum einer faserförmigen Nitrocellulose (11% N), die in 50%igem Campher-Methanol gequollen hat. Faserrichtung vertikal.

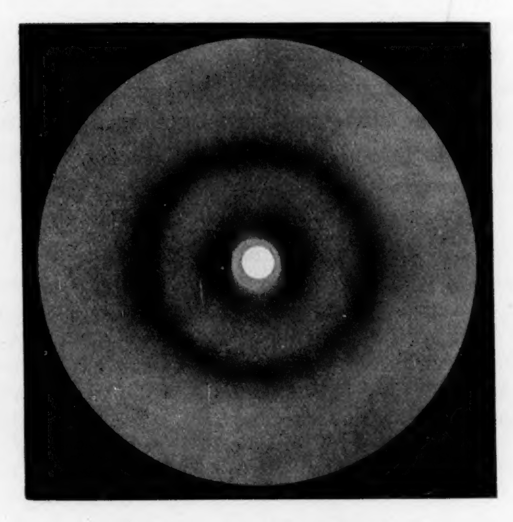


Fig. 10. Röntgenspektrum einer faserförmigen Nitrocellulose ($13^1/_2$% N), die in 50%igem Campher-Methanol gequollen hat. Faserrichtung vertikal.

innersten dieser beiden Interferenzen überein. Diese Frage wird jetzt von uns gemeinsam weiter untersucht[1]). Dem schmaleren *C*-Ring des Celluloids entspricht eine schmalere Gruppe von Interferenzen als bei der Nitroramie.

Celluloid verdankt seine guten Eigenschaften einem ähnlichen Grunde wie Stahl. So wie dort Eisen und Kohlenstoff, so haben hier

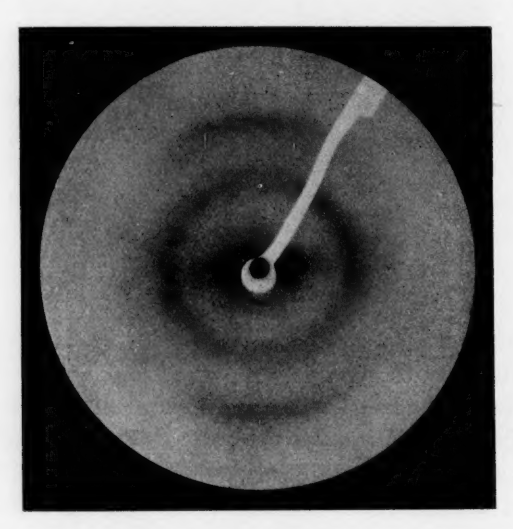


Fig. 11. Nitroramie mit $13^1/_2$% *N*, in Campher-Methanol gequollen, dann etwas zu lange ausgewaschen. Faserrichtung vertikal.

Nitrocellulose und Campher zu einer chemischen Verbindung mit besseren mechanischen Eigenschaften geführt. Überdies wirkt der Campher als Quellungsmittel der Nitrocellulose verbessernd auf die mechanischen Eigenschaften (z. B. als Schmiermittel zwischen den Micellen)[2]).

---

[1]) Dabei wird besondere Aufmerksamkeit den Fragen gewidmet werden, ob eine, zwei oder mehrere Verbindungen auftreten und in wie weit Nitroramie mit 11 und $13^1/_2$% *N* in der gleichen Weise mit Campher reagieren. [2]) Es mag darauf hingewiesen sein, dass J. Obrist (Koll. Z. 45, 82. 1928) mehrere Tatsachen beschreibt, welche gleichfalls für die längliche Form der Micelle im Camphercelluloid sprechen, und sie als solche hinstellt.

Abhandlungen über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel.

III. Celluloids, welche andere cyclische Ketone als Campher als Gelatiniermittel enthalten[1]).

Von

J. R. Katz, J. C. Derksen, Kurt Hess und **Carl Trogus**[2]).

(Aus dem Propädeutisch-anorganisch-chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 30.)

Nicht nur Campher, aber auch andere cyclische Ketone, geben — als Gelatiniermittel der Nitrocellulose angewandt — Doppelverbindungen unter topochemischem Durchreagieren der Nitrocellulosemicelle. Auch cyclische Alkohole können solche Doppelverbindungen bilden.

In den beiden vorigen Abhandlungen haben wir gesehen, dass im Camphercelluloid die Micelle der Nitrocellulose einen Umbau erleiden, wodurch sie ein anderes Kristallgitter bekommen, aber längliche Gestalt behalten. Es beruht diese Änderung auf einer topochemischen Reaktion, bei der sich eine Verbindung von Campher und Nitrocellulose bildet, welche anscheinend bessere mechanische Eigenschaften ergibt als die Nitrocellulose allein. Überdies befindet sich eine gewisse Menge Campher — wenigstens bei höherem Camphergehalt nachweisbar — zwischen (den Micellen der Nitrocellulose und) den Micellen der Camphernitrocelluloseverbindung. Es wirkt das Gelatiniermittel als Quellungsmittel, wodurch eine Reihe weiterer Verbesserungen im Celluloid entsteht.

Wir möchten in dieser Abhandlung die Wirkung der anderen cyclischen Ketone mit der des Camphers vergleichen. Dabei haben wir eine Reihe von Ketonen untersucht, die in der Technik nicht gebräuchlich sind, die uns aber theoretisch wichtig scheinen; dass ihr Preis sowie ihre sonstigen Eigenschaften wenig günstig sind als Gelatiniermittel, hat für unsere, auf das Prinzipielle gerichtete,

---

[1]) I. und II. Mitteilung siehe Z. physikal. Ch. (A) **149**, 371. 1930. **151**, 145. 1930.

[2]) Auf Grund der zwischen Herrn Kurt Hess und mir getroffenen Verabredung, das Thema „Additionsverbindungen der Nitrocellulose“ gemeinsam zu verfolgen, werden auch die bereits von Herrn J. C. Derksen und mir abgeschlossenen Arbeiten — wie die vorliegende — gemeinsam veröffentlicht. *J. R. Katz.*

Untersuchung keine Bedeutung. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Celluloids wurden genau so hergestellt wie gewöhnliche technische Celluloids (unter Anwendung der Kochpresse usw.). Sie lagen uns in 0·5 mm dicken, 1 cm breiten Streifen vor, denen in Wasser von 50° C eine möglichst grosse dauernde Dehnung aufgedrängt worden war. Wegen den Kosten der Herstellung kompletter Serien Celluloids mit systematisch variiertem Gehalt an Gelatiniermittel haben wir uns hier vorläufig mit geringen Gehalten an Gelatiniermittel begnügen müssen. Die systematische Untersuchung der optischen Anisotropie war wegen der geringen Anzahl Proben leider nicht durchführbar; überdies ist bei diesen Substanzen die — positive — Stäbchendoppelbrechung meistens nicht zu vernachlässigen der Eigendoppelbrechung gegenüber.

Es standen uns zum Vergleich mit den Camphercelluloids die folgenden Celluloids zur Verfügung, die alle in möglichst stark gedehntem Zustande untersucht wurden:

a) Fenchon 25, 40, 60%,
b) Menthon 25, 30%,
c) Carvon 25, 30%,
d) Cyclohexanon 26%,
e) Cyclopentanon 26%,
f) Cyclohexanol 26, 50%.

Leider hatten wir von allen den genannten Substanzen nicht immer Proben mit grossem Gehalt an Gelatiniermittel. Da nur bei grösserem Gehalt die Äquatorialinterferenzen von kleinem Diameter (*A*-Interferenzen) gut sichtbar und vermessbar werden, welche einen Beweis der Bildung einer Verbindung bilden, konnten wir nicht hoffen, überall diese Interferenzen nachzuweisen. Die Kosten bei der Herstellung der vielen Celluloidmuster bildete auch hier eine für uns vorläufig unüberwindliche Schwierigkeit.

Das sicherst nachweisbare Kriterium der Bildung einer Verbindung wird bei den kleineren der vorliegenden Konzentrationen das Verschwinden des *B*-Ringes sein, da dasselbe auch bei einem mittleren Gehalt an Gelatiniermittel sicher festzustellen ist. Mit der Annahme einer gewöhnlichen intermicellaren Quellung ist der Befund: verschwundene *B*-Interferenz völlig unvereinbar[1]); dieser Befund allein gibt schon den sicheren Beweis,

[1]) Die Abnahme der Stoffdichte kann bei 30% diesen Effekt nicht hervorrufen.

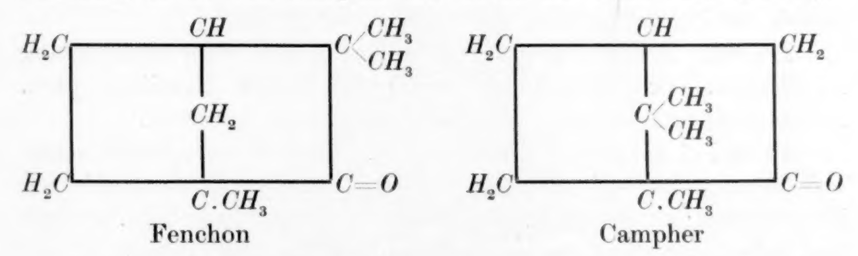
dass das Kristallgitter der Nitrocellulosemicelle umgebaut worden ist, und das ist in der Gruppe der cyclischen Ketone wegen der Analogie mit dem ausführlich ausgearbeiteten System Camphercelluloid und wegen der Gitteränderungen faserförmiger Nitrocellulose bei der Quellung in Cyclohexanon und anderen Ketonen als der Beweis zu betrachten, dass eine chemische Verbindung zwischen Gelatiniermittel und Nitrocellulose sich gebildet hat[1]).

Auch wichtig, aber — wie gesagt — nicht immer mit Sicherheit festzustellen, ist dann noch der Nachweis neuer Äquatorialinterferenzen von kleinem Diameter[2]).

Daneben sind Änderungen im Diameter und eventuell in der Schärfe der Begrenzung beim *C*-Ring möglich, aber schon etwas schwieriger zu bewerten. Endlich ist die Frage zu erwähnen, ob die Verminderung der diffusen Schwärzung zwischen *C*- und *D*-Ring, welche beim Camphercelluloid so ausgesprochen stark ist, in ähnlicher Intensität auftritt, vielleicht als Zeichen eines Umbaus des Kristallgitters der Micelle zu betrachten ist.

Betrachten wir nach dieser kurzen Einleitung die Röntgennegative der oben aufgezählten Celluloids.

a) Fenchon ist bei weitem dem Campher am nächsten verwandt in seiner chemischen Struktur unter den oben aufgezählten cyclischen Ketonen; es ist von Campher nur durch die Stelle zweier Methyl-



Fenchon Campher

gruppen verschieden. Die Substanz ist auch darum für die Röntgenspektrographie des Celluloids besonders interessant, weil der Schmelzpunkt bei 5° C liegt, so dass das Fenchon bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit ist. Die Frage, ob bei höherem Gehalt an Gelatiniermittel das freie Keton als Flüssigkeit oder als Kriställchen im Celluloid liegt — beim Campher eine heikle Frage — bietet daher beim Fenchoncelluloid weniger Schwierigkeiten.

---

[1]) Inwieweit sich daneben eine feste Lösung bildet, bleibt näher zu untersuchen.
[2]) Vgl. II. Mitteilung dieser Abhandlungen, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 148. 1930.

Bei 25% Fenchon zeigt das Celluloid ein Spektrum, das dem Röntgendiagramm eines Celluloids mit 25% Campher sehr ähnlich sieht[1]). Die Intensität der diffusen Schwärzung zwischen C- und D-Ring und die Schärfe des C-Ringes, welche so charakteristisch sind für den Habitus eines Camphercelluloiddiagramms, sind beim Fenchon fast eben so ausgesprochen anwesend wie beim Campher; bei den anderen untersuchten cyclischen Ketones fehlen diese Schwächung und die Schärfe des C-Rings fast ganz. Zwar erreicht das Fenchon in dieser Hinsicht den Campher nicht ganz, aber der Habitus des Bildes ist derselbe wie beim Campher. Der B-Ring fehlt gänzlich. Starke Intensitätsmaxima im C-Ring.

Bei 40% Fenchon hat das Diagramm noch einen ähnlichen Habitus, nur mit schwächeren D-Interferenzen, und mit etwas breiterem C-Ring, der noch deutlich zwei Intensitätsmaxima aufweist. Keine B-Interferenz. A-Interferenzen von kleinem Diameter anwesend, aber nicht gut zu vermessen. Die Verbreiterung des C-Ringes könnte von grosser Bedeutung sein, weil diese Verbreiterung eben die Folge des in der Abhandlung über Celluloid angenommenen Übereinanderfallens der intensivsten Interferenz des Ketons und der C-Interferenz der Keton-Nitrocellulose-verbindung sein könnte[2]); hier könnte dann die Interferenz des freien Ketons eine Interferenz des flüssigen Ketons sein, weil der Schmelzpunkt des Fenchons unter Zimmertemperatur liegt.

Bei 60% Fenchon war es schwer eine grosse dauernde Dehnung zu erhalten. Der C-Ring ist auch hier breiter, verglichen mit Campher. A-Interferenzen sind anwesend, aber schwer zu vermessen.

b) und c) Menthon und Carvon. Beide Ketone stehen schon bedeutend weiter entfernt vom Campher bezüglich ihrer chemischen Konstitution; sie enthalten zwei Wasserstoffatome mehr bzw. weniger und haben nur einen cyclischen Ring. Die Formeln lauten:

H_2C CH_2
$H_3C.C$ ⟨ ⟩ $C.C$ ⟨ CH_3 / CH_3
H C = O CH_2

Menthon

CH CH_2
$H_3C.C$ ⟨ ⟩ $CH.C$ ⟨ CH_3 / CH_2
C = O CH_2

Carvon

[1]) Siehe Abh. II dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) 151, 145. 1930; besonders S. 151 und Fig. 6. [2]) Siehe Abh. II dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) 151, 145. 1930; besonders S. 158.

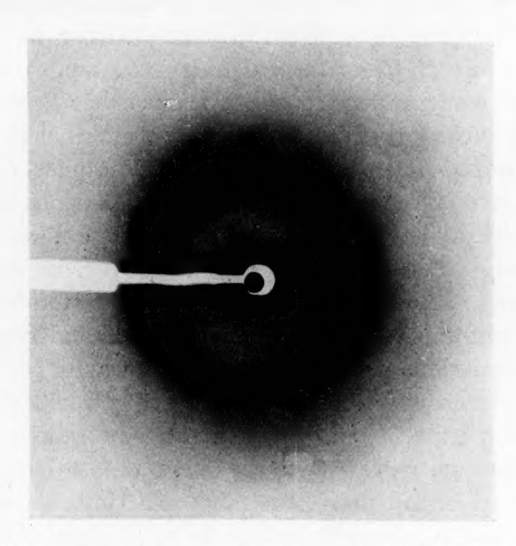


Fig. 1. Röntgenspektrum von gedehntem Celluloid mit 25% Menthon.
Dehnungsachse vertikal. Keine *B*-Interferenzen.

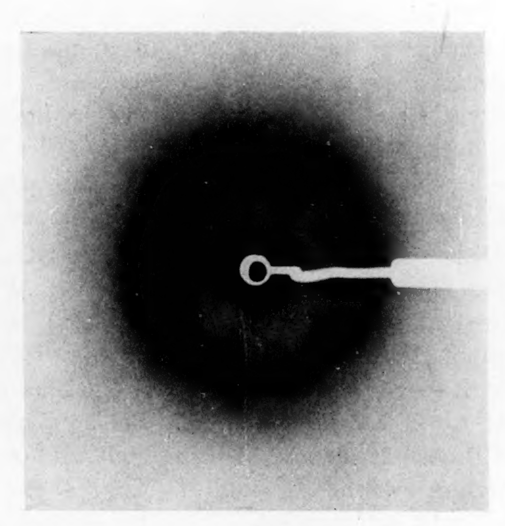


Fig. 2. Röntgenspektrum von gedehntem Celluloid mit 25% Carvon.
Dehnungsachse vertikal. Keine *B*-Interferenzen.

Hier traten nun in den Celluloids etwas andere Bilder auf wie bei Campher und Fenchon. Es fehlt auch hier bei 30% Gelatiniermittel der *B*-Ring (in gedehntem Zustande), während derselbe bei 25% vielleicht eben noch als schwacher Schatten sichtbar ist, vielleicht auch schon fehlt (schwer zu entscheiden). Aber der Habitus des ganzen Bildes ist nicht der eines Campher- oder Fenchoncelluloids, eher der eines Celluloids ohne Gelatiniermittel[1]). Der *C*-Ring ist viel breiter, die diffuse Schwärzung zwischen *C*- und *D*-Ring ausgesprochen stark. Der *D*-Ring ist von dieser diffusen Schwärzung schlecht differenziert. Die ganze Interferenzfigur hat die typische ellipsenförmige Gestalt, welche für Celluloid ohne Gelatiniermittel charakteristisch ist. *A*-Interferenzen waren bei dem (relativ kleinen) Gehalt von 30% an unseren Negativen nicht deutlich nachweisbar. Es wird zwar eine Verbindung zwischen Keton und Nitrocellulose gebildet (Verschwinden des *B*-Ringes), es wird das Gitter entsprechend umgebaut, aber der Umbau des Gitters der Nitrocellulosemicelle geschieht anders beim gleichen Gehalt an Gelatiniermittel als bei Campher und Fenchon.

d) und e) Cyclohexanon und Cyclopentanon. Bei 26% Gelatiniermittel ist — im gedehnten Zustande — der *B*-Ring verschwunden. Ein *A*-Ring ist in unseren Negativen noch nicht sicher nachweisbar; Celluloids mit höherem Gehalt an Gelatiniermittel standen nicht zur Verfügung. Starke Intensitätsmaxima im *C*-Ring. Der Habitus des ganzen Diagramms ist ausgesprochen der eines Celluloids ohne Gelatiniermittel; elliptische Interferenzfigur, breiter unscharfer *C*-Ring, starke diffuse Schwärzung (welche sich bei der Dehnung nach der Dehnungsachse hin konzentriert) zwischen *C*- und *D*-Ring; *D*-Ring schlecht abdifferenziert von dieser diffusen Schwärzung.

f) Cyclohexanol. Bei der Vergleichung des Alkohols mit dem Keton fällt auf, dass bei 26% Cyclohexanol der *B*-Ring noch deutlich anwesend ist (wenn auch geschwächt), während er bei 50% Cyclohexanon fehlt. Der cyclische Alkohol wirkt daher viel weniger stark umbildend auf das Gitter in gleicher Konzentration als das Keton; aber er wirkt auch. Bei 26% hat der *C*-Ring zwei deutliche Intensitätsmaxima; *C*-Ring breit und unscharf, starke diffuse Schwärzung zwischen *C*- und *D*-Ring; *D*-Ring von dieser Schwärzung schlecht differenziert. Typische ellipsenförmige Inter-

[1]) Siehe Abh. II, Z. physikal. Ch. **151**, 145. 1930, besonders S. 151.

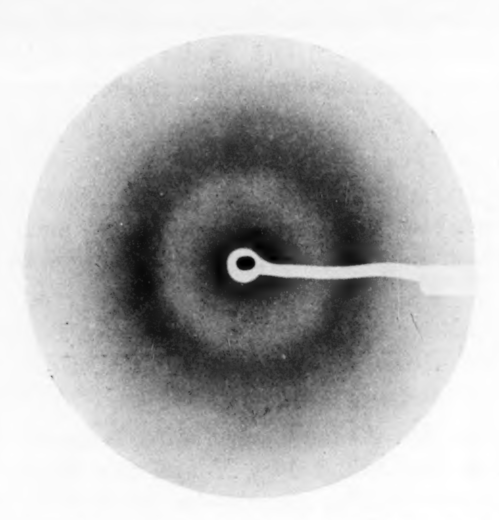


Fig. 3. Röntgenspektrum von gedehntem Celluloid mit 50% Cyclohexanol.

Dehnungsrichtung vertikal. Fehlen der *B*-Interferenzen.

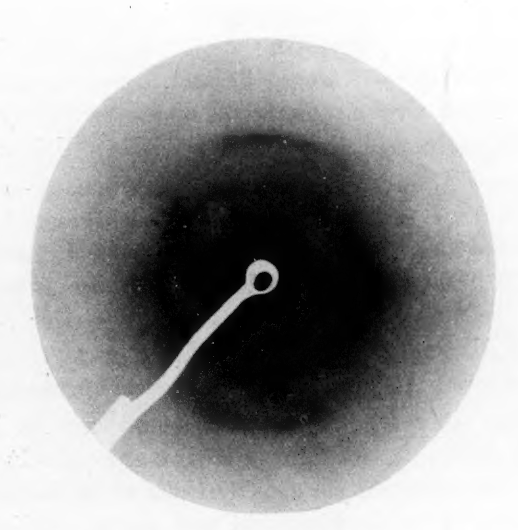


Fig. 4. Röntgenspektrum einer Nitroramie (mit $13^1/_2$% *N*), in flüssigem Menthon gequollen.

Faserrichtung vertikal. Ähnlich aber mit gröberen Interferenzen sieht das Röntgenspektrum aus bei Nitroramie mit 11% *N*.

ferenzfigur, ähnlich wie bei Celluloid ohne Gelatiniermittel. Bei 50% ist die *B*-Interferenz nicht mehr nachweisbar; *A*-Interferenzen wahrscheinlich anwesend, aber nicht zu vermessen.

In allen diesen Negativen war der *D*-Ring stark gespalten zu zwei Segmenten, welche von der Dehnungsachse durchschnitten werden. Oft ist derselbe nur als scharfe Grenze einer diffusen Schwärzung sichtbar (Fig. 1, 2, 3). Meistens ist auch der *E*-Ring — ähnlich gespalten, nur als scharfe Schwärzungsgrenze zu messen — nachweisbar.

Aus der Spaltung der Interferenzen bei der Dehnung lässt sich der Schluss ziehen, dass in allen diesen Celluloids die Micelle der Doppelverbindung längliche Gestalt besitzen.

In den folgenden Abhandlungen wird beschrieben werden, in welcher Art Nitroramie (mit 11% *N* und mit $13^1/_2$% *N*) sich mit diesen Ketonen zu Verbindungen umsetzt, wenn man sie in denselben quellen lässt, und welche die dabei neu auftretenden Äquatorialinterferenzen sind. Vorläufig mag erwähnt sein, dass z. B. Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon einerseits, Menthon, Thujon, Carvon usw. andererseits, alle einen Umbau des Gitters der faserförmigen Nitrocellulose unter Bildung von Doppelverbindungen geben. Die Röntgenspektra — besonders auch die Äquatorialinterferenzen von kleinem Diameter — waren je nach dem angewandten Keton verschieden. Auch Cyclohexanol und einige andere cyclische Alkohole gaben Doppelverbindungen mit der Nitrocellulose.

Die hier am Äquator auftretenden Interferenzen — bei Ketonen oft zwei — sind viel schärfer als beim Celluloid und sind daher viel besser zu vermessen. Fig. 4 bringt als Beispiel das Diagramm von Nitroramie, in Menthon gequollen. Die genauere Beschreibung der Diagramme, welche bei der Quellung von faseriger Nitroramie in Ketonen und Alkoholen auftreten, wird von uns gemeinsam in den erwähnten späteren Abhandlungen veröffentlicht werden.

Wir dürfen aber schon jetzt schliessen, dass im Prinzip alle cyclische Ketone chemische Verbindungen mit der Nitrocellulose bilden, wenn sie als Gelatiniermittel des Celluloids gebraucht werden. Auch Cyclohexanol und andere cyclische Alkohole tun das.

Die beiliegende Tabelle ergibt die Lage der *C*-Interferenzen (im stark gedehnten Zustande, dauernde Dehnung) sowie die Lage des

intensivsten amorphen Ringes der Flüssigkeit bei den verschiedenen Celluloids[1]).

Diameter des C-Ringes von Celuloids mit verschiedenen Gelatiniermitteln in gedehntem Zustande ($\lambda = 1.54$ Å; Abstand 40·0 mm).

	Diameter des intensivsten Ringes von Mitte zu Mitte ⊥ zur Dehnungsrichtung	
	in mm	d_{BRAGG} in Å
Ohne Gelatiniermittel	29·4	4·40
25% Fenchon	24·5	5·20
40% Fenchon	23·6	5·39
60% Fenchon	22·8	5·57
Flüssiges Fenchon	21·9	5·79
25% Menthon	27·3	4·71
30% Menthon	26·6	4·82
Flüssiges Menthon	24·6	5·18
25% Carvon	27·4	4·69
30% Carvon	26·5	4·84
Flüssiges Carvon	24·8	5·15
26% Cyclopentanon	28·1	4·59
Reines Cyclopentanon	27·0	4·76
26% Cyclohexanon	27·7	4·65
Flüssiges Cyclohexanon	27·1	4·75
26% Cyclohexanol	27·1	4·75
50% Cyclohexanol	27·5	4·68
Flüssiges Cyclohexanol	26·0	4·93

[1]) Zum Schluss möchten wir Folgendes bemerken. Der Gehalt an Gelatiniermittel, bei dem die B-Interferenz eben verschwunden ist, scheint charakteristisch für das Gelatiniermittel zu sein. Leider ist dieses Verschwinden so allmählich, dass eine genaue Bestimmung dieses Grenzgehalts sehr schwer fällt. Auch für das Nitroramiemuster ist diese Grenzkonzentration charakteristisch.

Abhandlungen über die Struktur des Celluloids und die Gelatiniermittel der Nitrocellulose als Quellungsmittel[1]).

IV. Säureamide und Ester als Gelatiniermittel.

Von

J. R. Katz, J. C. Derksen, Kurt Hess und Carl Trogus[2]).

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 30.)

Nicht nur Ketone bilden, als Gelatiniermittel angewandt, Doppelverbindungen mit der Nitrocellulose unter topochemischem Durchreagieren der Micelle. Säureamide und Ester von Carbonsäuren haben eine ähnliche Wirkung. Die Röntgenspektrographie gestattet den sicheren Nachweis der Bildung von Doppelverbindungen. Allen drei Gruppen ist eine Carbonylgruppe gemeinsam; es ist daher wahrscheinlich, dass die Substanzen durch die Restvalenzen dieser Gruppe an die Nitrocellulose gebunden werden.

1. Centralit als ein Gelatiniermittel von ganz anderer chemischer Struktur als Campher (Säureamid).

Centralit I (asymmetrischer Diäthyldiphenylharnstoff) hat die Struktur

$$C{=}O\begin{cases} N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$$

und ist daher als ein substituiertes Säureamid der Kohlensäure zu betrachten.

Es reguliert die Explosion der Nitrocellulose und wurde daher zuerst als guter Zusatz dieser Substanz gebraucht; dann fand es als brauchbares Gelatiniermittel (Camphterersatz) in der Celluloid-

[1]) I., II. und III. Mitteilung siehe Z. physikbl. Ch. (A) **149**, 371. 1930. **151**, 145. 1930. **151**, 163. 1930. [2]) Auf Grund der zwischen Herrn Kurt Hess und mir getroffenen Verabredung, das Thema „Additionsverbindungen der Nitrocellulose" gemeinsam zu verfolgen, werden auch die bereits von Herrn J. C. Derksen und mir abgeschlossenen Arbeiten — wie die vorliegende — gemeinsam veröffentlicht.
J. R. Katz.

industrie Verwendung. In theoretischer Hinsicht scheint uns dasselbe deswegen besonders beachtenswert, weil es eine ganz andere chemische Konstitution hat als Campher, und dennoch — wie zuerst W. Stauf[1]) veröffentlicht hat — das Vermögen besitzt, ähnlich wie Campher, dem gedehnten Celluloid negative Doppelbrechung in bezug auf die Dehnungsrichtung zu verleihen[2]). Eine genauere quantitative Analyse dieses Falles nach den bei Campher angewandten Untersuchungsmethoden scheint uns daher erwünscht. Die Frage, ob sich auch hier trotz der sehr verschiedenen chemischen Struktur eine Molekülverbindung mit der Nitrocellulose bildet, soll dabei besondere Beachtung finden.

2. Die optische Anisotropie gedehnten Centralitcelluloids.

Zu unserer Verfügung stand eine Serie Celluloids mit verschiedenem Gehalt an Centralit, welche nach dem technisch üblichen Verfahren (Kneten mit genügend Quellungsflüssigkeit bis zur Homogenität, Verdampfen der Quellungsflüssigkeit auf heissen Walzen, Kochpresse usw.) alle in der gleichen Art aus derselben Nitrocellulose (11·1% N) hergestellt worden waren. Sie lagen uns in der Form von 0·5 mm dicken Streifen vor, welche aus Platten dieser Dicke geschnitten worden waren. Die Platten waren aus den in der Kochpresse behandelten Blöcken geschnitten worden. 10% Centralit gleich 10 g Centralit sind mit 90 g Nitrocellulose gemischt worden. Sie hatten den Gehalt 0, 10, 20, 30 und 40% Centralit; überdies lagen maximal gedehnte Streifen mit 26% und mit 50% und 60% Centralit vor[3]).

Nach derselben Versuchstechnik, mit der die Camphercelluloids untersucht worden waren[4]), ergaben sich für den Verlauf der optischen Anisotropie $(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-4}$ die folgenden Zahlen (Tabelle 1), welche in Fig. 1 graphisch dargestellt sind (alles für gelbes Na-Licht).

---

[1]) W. Stauf, Koll. Z. **47**, 345. 1928. [2]) Bei der grossen Mehrzahl von Camphersatzstoffen ist im Gegenteil die Doppelbrechung bei jedem Gehalt an Gelatiniermittel positiv in bezug auf die Dehnungsrichtung; nur bei einigen wenigen Ersatzstoffen, wie z. B. beim Centralit und beim Äthylacetanilid ist die Doppelbrechung wie beim Campher negativ (und dann nur noch bei grösserem Gehalt an Gelatiniermittel (siehe W. Stauf, loc. cit.). [3]) In dem Streifen mit 60% Centralit war leider Centralit auskristallisiert als wir zur Untersuchung der optischen Anisotropie übergehen wollten; sie waren dann für diesen Zweck nicht mehr brauchbar; konnten aber vorher röntgenspektrographisch untersucht werden. [4]) I. Mitteilung dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 371. 1930.

Tabelle 1. Optische Anisotropie von Centralitcelluloids als Funktion der Dauerdehnung.

10% Centralit, 90% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40	45.0
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	6.0	9.6	12.5	13.2	19.0	28.4	20.6

20% Centralit, 80% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40	50
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	3.2	4.9	6.5	7.7	9.3	10.3	10.8

30% Centralit, 70% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	4.0	7.0	10.0	15	20	25	30	40	50	55
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	1.0	1.4	1.6	1.8	1.7	1.4	1.1	0.4	0	−0.2

40% Centralit, 60% Nitrocellulose.

Dauerdehnung in Prozenten:	5	10	15	20	30	40	50	55
$(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$	−1.2	−2.4	−4.0	−6.0	−9.6	−12.5	−14.4	−14.8

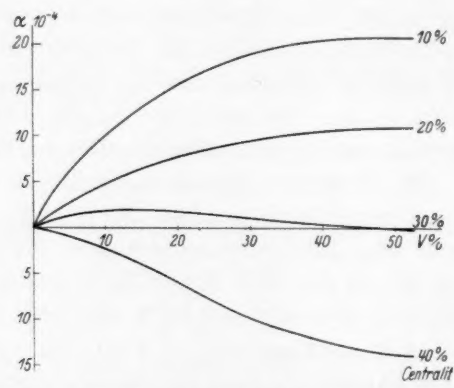


Fig. 1. Verlauf der spezifischen Anisotropie als Funktion der Dauerdehnung bei Centralitcelluloid.

Es zeigt sich, dass die Doppelbrechung in ähnlicher Weise wie beim Campher vom Gehalt an Gelatiniermittel beeinflusst wird. Sehr merkwürdig ist hier die Kurve von 30% Centralitgehalt, welche prinzipiell nicht verschieden ist von der ähnlich verlaufenden Kurve bei 40% Campher; bei kleinen Dehnungen positive Doppelbrechungen, die bei starken Dehnungen negativ werden; nur ist bei Centralit die anfängliche positive Doppelbrechung viel grösser, die Erscheinung daher viel prägnanter (Fig. 1). Bei 10 und 20% Centralit liegen typische positive Dehnungskurven vor. Bei 40% sind alle Anisotropie-

werte negativ, aber der Anfangsteil der Kurve ist noch beeinflusst von dem Faktor, der bei 30% den positiven Anfangsteil gibt: die Kurve hat einen Biegepunkt, ist zuerst konvex in bezug auf die Abszissen, um erst später konkav zu verlaufen [ähnlich wie bei 45% Campher[1])].

Auch hier haben wir den Grenzwert der Anisotropie bei der Dehnung als Funktion des Gelatiniermittelgehalts untersucht und fanden dafür die folgenden Zahlen (Tabelle 2), welche in Fig. 2 graphisch

Tabelle 2.
Grenzwert der Dehnung bei Centralitcelluloids[2]).

Centralitgehalt in Prozenten	Doppelbrechung $(n_\gamma - n_\alpha)\,10^{-4}$
10	+ 20·5
20	+ 11·0
26	+ 6·0
30	0
40	— 15·1

dargestellt sind. Das Grenzdehnungsdiagramm ist aber beim Centralit viel weniger charakteristisch als beim Campher. Es kann auch hier durch zwei sich unter einem Winkel kreuzende gerade Linien dargestellt werden, aber diese Schematisierung ist hier weniger überzeugend[3]). Der Schnittpunkt der beiden Linien würde bei 26% Centralit liegen, was annähernd einem Gehalt von einem Centralit auf drei Dinitrocellulose entspricht (Mol.-Gew. Centralit = 268; Dinitrocellulose = 252; 1 : 3 = 26·2%). Für die reale Existenz eines solchen ausgezeichneten Punktes (26%) spricht

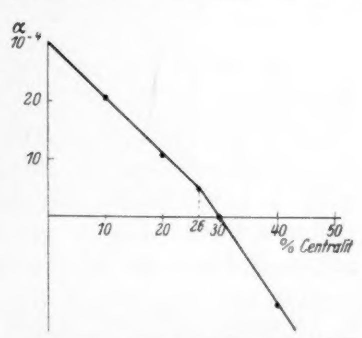


Fig. 2. Grenzdehnungsdiagramm von Centralitcelluloid.

[1]) Für die Anisotropie des Camphercelluloids siehe die I. Mitteilung dieser Reihe.
[2]) Als Grenzwert eines Celluloids ohne Gelatiniermittel wurde $30{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ gefunden (hergestellt mit Alkohol—Benzol—Aceton aa). Wir führen diesen Wert nur unter einem gewissen Vorbehalt an. Die besten Zahlen bekamen wir hier, indem wir nicht einen Streifen nacheinander dehnten, sondern mehrere Streifen je zu einer verschiedenen Länge. Die Dehnung des einzelnen Streifens in Werten um 50 wurde besonders langsam ausgeführt (2 Stunden bei jedem Streifen).
[3]) Man vgl. das Grenzdehnungsdiagramm des Camphers, I. Mitteilung, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 379. 1930.

die Tatsache, dass ganz ähnlich wie beim Campher die Kurve, welche positiv anfängt und negativ endet, bei etwas höherem Gehalt als der Schnittpunkt liegt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Campher.

Schnittpunkt	37 %
Anisotropie zuerst positiv, dann negativ	40 %

Centralit.

Schnittpunkt	26 %
Anisotropie zuerst positiv, dann negativ	30 %

Bei der Bewertung dieser Zahlen ist freilich zu bemerken, dass die Stäbchendoppelbrechung im System Centralit—Nitrocellulose nicht so gut zu vernachlässigen ist wie bei Campher—Nitrocellulose, da ja keine ungefähre Gleichheit des Brechungsindex der beiden Komponenten vorliegt. Freilich ist der Brechungsindex des Centralits (1·60) immer noch wenig verschieden von dem der Nitrocellulose (1·49). Zu bemerken ist, dass die Stäbchendoppelbrechung immer positiv sein muss.

3. Röntgenspektrogramme von Celluloids mit verschiedenem Centralitgehalt.

Die gleichen Streifen, welche zu den im vorigen Abschnitt besprochenen Messungen der optischen Anisotropie gedient hatten, wurden nun röntgenspektrographisch mit K_α-Strahlung des Kupfers ($\lambda = 1·54$ Å) untersucht. Zwei Streifen wurden — die Dehnungsrichtung in beiden streng parallel — aufeinander gelegt zu einer 1 mm dicken Schicht Celluloid, welche 5 mm breit ist, also bedeutend breiter als die Bohrung des Diaphragmas der Röntgenkamera breit ist. Eine etwa in den Negativen auftretende Ungleichheit des Interferenzbildes in der Dehnungsrichtung und senkrecht dazu lässt daher mit Sicherheit auf eine Anisotropie des gedehnten Celluloids schliessen. Da durch die Dehnung die Diagramme bedeutend verständlicher werden, werden wir nur die Diagramme der gedehnten Celluloids besprechen.

Das Spektrum des Celluloids ohne Gelatiniermittel besteht — wie wir in der II. Mitteilung dieser Reihe ausführlich beschrieben haben[1]) — aus einem intensiven C-Ring, der durch die Dehnung in der Äquatoriallinie zwei Intensitätsmaxima bekommt; innerhalb derselben liegt

[1]) II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **151**, 147. 1930.

ein B-Ring, der sich durch die Dehnung in zwei gut getrennte Äquatorialinterferenzen spaltet; ausserhalb des C-Ringes liegt ein D-Ring, der oft schlecht abgegrenzt ist von der diffusen Schwärzung zwischen C-Ring und D-Ring, und der sich zu zwei sichelförmigen Interferenzen spaltet, welche von der Dehnungsachse durchkreuzt werden. Das Auftreten dieser breiten unscharfen Interferenzen, welche denen von Flüssigkeiten ähnlich sehen, kann erklärt werden durch die Verbreiterung und Verschmelzung der Kristallinterferenzen von Nitrocellulose in Faserform mit scharfen Kristallinterferenzen [Nitroramie[1])]. Sie sehen nur scheinbar wie amorphe Interferenzen aus.

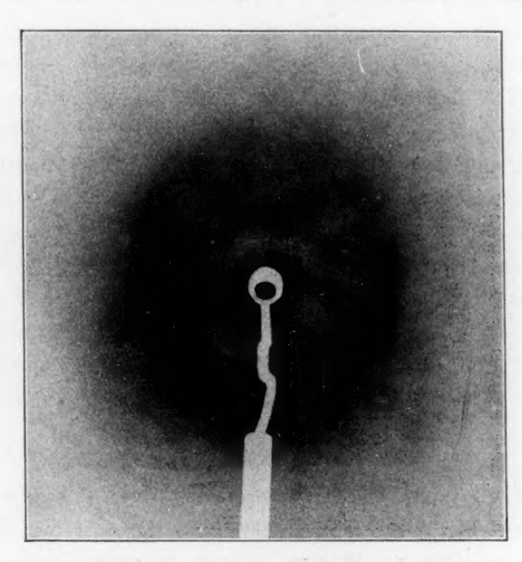


Fig. 3. Celluloid mit 10% Centralit.

Bei Celluloid mit Centralit als Gelatiniermittel treten jetzt die folgenden Änderungen dieses Diagramms auf. Bei 10% Centralit ist das oben beschriebene Bild noch wenig verändert. Es ist aber die B-Interferenz, als kurze Sichel am Äquator etwas geschwächt sichtbar, während gleichzeitig eine Interferenz von nahezu gleichem Diameter, welche durch die Dehnung nicht gespaltet wird, über dieselbe gelagert ist. Wir wollen sie B'-Ring nennen. Überdies hat der C-Ring einen ein wenig grösseren Diameter bekommen. Die diffuse Schwärzung zwischen C- und D-Ring hat sich nach der Dehnungsrichtung hin

[1]) Siehe unsere II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. 151, 145. 1930.

konzentriert und ist noch ziemlich intensiv; die *D*-Interferenz ist von derselben schlecht abgegrenzt.

Bei 20% Centralit hat sich das Bild noch stärker in der gleichen Richtung geändert. Die Schwärzung der *B*-Interferenz, welche die Form eines kurzen Segments am Äquator hat, ist wiederum schwächer geworden; der sie überdeckende Ring von ungefähr gleichem Diameter, der sich nicht spaltet, ist intensiver geworden[1]). Der *C*-Ring hat sich noch etwas weiter vergrössert.

Bei 26% Centralit sind alle diese Änderungen noch stärker ausgesprochen. Durch die noch stärkere Vergrösserung des *C*-Ringes ist die

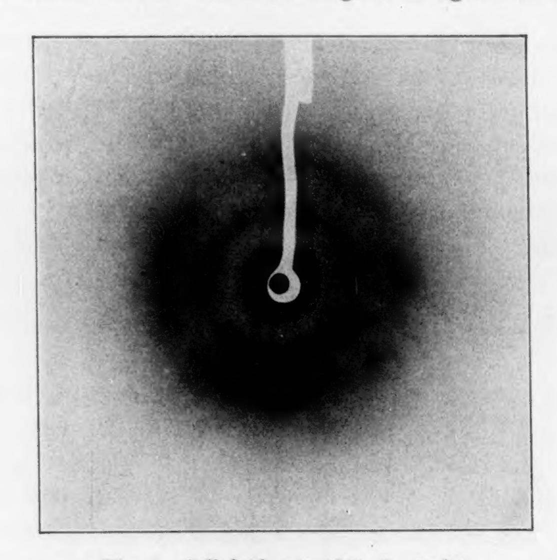


Fig. 4. Celluloid mit 40% Centralit.

D-Interferenz noch schlechter begrenzt von derselben. Der *C*-Ring hat noch immer zwei stark ausgesprochene Intensitätsmaxima am Äquator. Zwischen *C*- und *B'*-Ring entwickelt sich eine diffuse Schwärzung.

Bei 30% Centralit sind vielleicht noch eben äquatoriale Intensitätsmaxima im *B'*-Ring sichtbar. Der *C*-Ring hat noch grösseren Diameter bekommen. Der *C*-Ring ist deutlich geschwächt. Ein

---

[1]) Man könnte den Sachverhalt auch so beschreiben wollen, dass der *B*-Ring mit dem Centralitgehalt an Intensität zunimmt, während er sich gleichzeitig weniger spaltet durch die Dehnung. Doch scheint uns die andere Beschreibung die richtige, da sich offenbar über die *B*-Interferenz der Nitrocellulose eine Interferenz lagert, die in der Nitrocellulose allein noch nicht vorkommt.

A-Ring ist als scharfe Grenze einer diffusen Schwärzung sichtbar geworden.

Bei 40 % Centralit (Fig. 4) sind im B'-Ring keine Äquatorialmaxima mehr nachweisbar. Der C-Ring hat solche Maxima noch deutlich, aber schwächer als vorher; er ist schmäler und schärfer geworden. Der D-Ring ist erheblich geschwächt und nur noch als scharfe, äussere Begrenzung einer diffusen Schwärzung in der Dehnungsrichtung sichtbar. Es ist auch ein A-Ring (als schwaches Maximum an der Aussenseite einer intensiven diffusen Schwärzung) sichtbar geworden. B'- und C-Ring haben jetzt etwa die gleiche Intensität.

Bei 50 % gehen diese Änderungen in der gleichen Richtung weiter. Bei 60 % endlich ist vom D-Ring nichts mehr zu sehen. Das Diagramm sieht jetzt typisch wie das einer Flüssigkeit aus: der C-Ring ist bedeutend schärfer begrenzt und schmäler als bei Nitrocellulose, wenn auch immer noch vielmals breiter als eine gewöhnliche Kristallinterferenz. Der B'-Ring sieht ähnlich aus; der B'-Ring ist jetzt intensiver als der C-Ring. *Weder B'- noch C-Ring weist ein Intensitätsmaximum durch die Dehnung auf.* Der sehr intensive und viel schärfer gezeichnete A-Ring hat aber deutliche äquatoriale Intensitätsmaxima. Tabelle 3 bringt die Vermessung der Negative und die Identitätsperiode der verschiedenen Interferenzen. Die D-Interferenz war nur unsicher zu vermessen. Manches bleibt hier noch zu klären.

Tabelle 3.

Röntgeninterferenzen von Celluloids mit verschiedenem Gehalt an Centralit in stark gedehntem Zustande. 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte, Kupferstrahlung (= 1·54 Å).

Centralitgehalt in Proz.	Interferenz B Senkrecht zur Dehnungsrichtung von Mitte zu Mitte gemessen		Interferenz B In der Dehnungsrichtung von Mitte zu Mitte gemessen		Interferenz C Senkrecht zur Dehnungsrichtg. von Mitte zu Mitte gemessen		Interferenz D In der Dehnungsrichtg. von Mitte zu Mitte gemessen	
	in mm	in Å	in mm	in Å	in mm	in Å	in mm	in Å
0	16·4	7·64	16·4	7·64	29·4	4·40	39·3	3·40
10	16·8	7·46	17·5	7·16	29·4	4·40	40·2	3·34
20	16·5	7·59	17·5	7·16	29·6	4·37	40·2	3·34
26	16·7	7·50	18·0	6·98	30·1	4·27	39·6	3·38
30	17·4	7·21	17·4	7·21	30·8	4·22	39·8	3·36
40	17·5	7·16	17·5	7·16	31·2	4·07	nicht vermessbar	
50	17·6	7·12	17·6	7·12	31·5	4·14		
60	17·5	7·16	17·5	7·16	31·6	4·12		

Aus diesen Röntgendiagrammen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass im Celluloid Nitrocellulose mit dem Diäthyldiphenylharnstoff eine Doppelverbindung bildet; denn es tritt ein A-Ring von kleinem Diameter auf, der im Nitrocellulosediagramm fehlt. Derselbe spaltet sich durch die Dehnung zu zwei Äquatorialinterferenzen; es parallelisieren sich daher auch die Micelle der Doppelverbindung durch die Dehnung. Es ist daher die Annahme, dass auch die Micelle der Doppelverbindung längliche Form haben und sich durch die Dehnung parallel legen, experimentell bewiesen. Offenbar haben nun die Micelle der Doppelverbindung negative Anisotropie in bezug auf die längste Richtung der Micelle, während die Micelle der Nitrocellulose positive Anisotropie aufweisen. Dass in der Dehnungsrichtung die D-Interferenz ihren Diameter nicht ändert, könnte darauf hinweisen, dass die Identitätsperiode der Nitrocellulose sich in der Längsrichtung der Micelle nicht ändert, dass aber in der Richtung senkrecht dazu (sei es in einer derselben oder in beiden) die Identitätsperiode erheblich zunimmt. Bei der Unschärfe der D-Interferenz, welche sicher aus der Verschmelzung mehrerer ungleichwertiger Interferenzen besteht, ist die Beweiskraft unserer Negative in dieser Hinsicht aber nicht genügend gross. Hat ja die neuere Erfahrung — besonders die von Carl Trogus und Kurt Hess — gelehrt, dass auch, wenn solche „medianen Sichel“ ihre Lage bei topochemischen Reaktionen nicht ändern, eine feinere Analyse, welche dieselben in einzelne Interferenzen aufspaltet, zuweilen eine Änderung der Identitätsperiode in der Faserachse sicherstellen kann. Wenn aber jeder einzelne Elementarkörper die genannte Änderung seiner Dimensionen erfährt, muss das ganze Micell bei gleicher Länge erheblich dicker werden. Und dann würde es sich weniger stark parallel richten als die dünneren, mehr ausgesprochen stäbchenförmigen Micelle der Nitrocellulose. Jedenfalls wird der Verlauf der Dehnungskurve bei 30% Centralit (anfänglicher positiver Wert der Doppelbrechung, bei stärkerer Dehnung negativ werdend) gedeutet — unter Annahme der Hilfshypothese von Ambronn und Wächtler (zwei Arten stäbchenförmiger Elemente, die sich verschieden stark bei der Dehnung orientieren) — wenn man annimmt, dass die sich weniger schnell orientierenden Micelle diejenigen der Doppelverbindung sind.

Sehr wahrscheinlich verschwindet — wie wir gesehen haben — die B-Interferenz bei höherem Centralitgehalt; auch das wäre aufzufassen als ein Beweis für die Bildung einer Doppelverbindung.

4. Die Änderung des Röntgenspektrums faserförmiger Nitrocellulose durch Aufnahme von Centralit als Parallelerscheinung zur Erklärung der Änderungen beim Celluloid.

Hier kann nun eine andere Untersuchungsmethode — von CARL TROGUS, KURT HESS und J. R. KATZ[1]) eingeführt — ergänzend eingreifen und die Änderung des Röntgenspektrums faserförmiger Nitrocellulose in geschmolzenem Centralit (Schmp. 56° C) oder in konzentrierten Lösungen in Methanol studieren. Es zeigt sich dann mit grosser Klarheit, dass das Celluloidspektrum aufzufassen ist als ein kristallini-

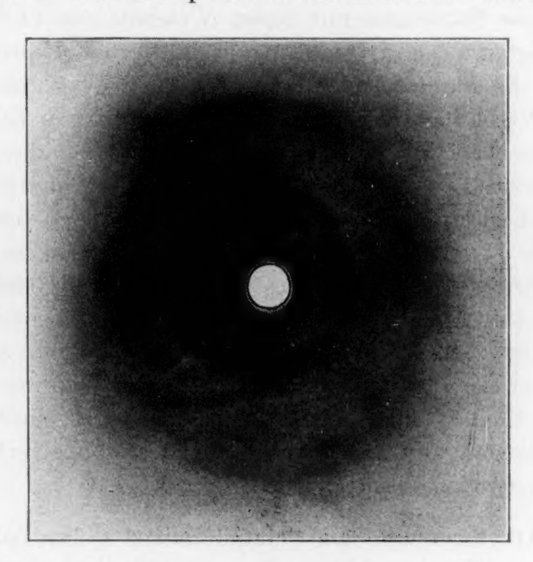


Fig. 5. Nitroramie gequollen in 50% Centralitlösung.

sches Diagramm der Nitrocellulose bzw. der Doppelverbindung mit stark verbreiterten Interferenzen. Es lässt sich dann jede der Interferenzen des Celluloids zurückführen auf entsprechende Kristallinterferenzen der Doppelverbindung, der Nitrocellulose oder des (flüssigen oder kristallinischen) Centralits. Dabei werden diese Interferenzen — soweit diese Bestandteile gleichzeitig anwesend sind — weitgehend übereinander fallen und dann scheinbar eine einzige Interferenz bilden können. Die Änderungen im Diameter der C-Interferenz (d. h. von Zentrum zu Zentrum der Schwärzung gemessen) sind sicher zum Teil diesem Übereinanderfallen einer Gruppe von Nitrocelluloseinter-

[1]) CARL TROGUS, KURT HESS und J. R. KATZ, Z. physikal. Ch. (B) 7, 17. 1930.

ferenzen und einer Gruppe der Interferenzen der Doppelverbindung zu verdanken. Deswegen ändern sich Diameter und scharfe Begrenzung der C-Interferenz gleichzeitig bei zunehmendem Centralitgehalt. Es hat eben die „C-Interferenz“ bei Celluloid mit viel Centralit eine andere Bedeutung als die „C-Interferenz“ ohne. Dass wir beide C-Interferenz nennen ist eine Sache der Zweckmässigkeit, bedeutet keineswegs, dass bei jedem Centralitgehalt die Interferenz aus der Verschmelzung gleichwertiger Kristallinterferenzen hervorgegangen ist.

Lässt man Nitroramie mit einem N-Gehalt von 11 bis 13·5% in einer gesättigten Lösung von Centralit in Methanol quellen, so verkürzen sich die Fasern nach kurzer Zeit intensiv durch eine starke Quellung. Wäscht man sie jetzt mit Methanol kurze Zeit aus — zu langes Auswaschen gibt Zersetzung der Doppelverbindung — so entsteht ein schönes Spektrum der Doppelverbindung, das eine intensive äquatoriale A-Interferenz hat ($d =$ etwa 21 Å). Die B-Interferenz der Nitrocellulose ist verschwunden. Statt dessen ist ein neuer Interferenzkreis ungefähr an dieser Stelle aufgetreten, die ihr Entstehen der Verschmelzung einer Äquatorialinterferenz und eines „medianen Sichels“ verdankt. Die C-Interferenz lässt sich zurückführen auf die Verschmelzung zweier scharfer Kristallinterferenzen, die wenig gespalten sind und noch einer näheren Analyse bedürfen. In einer der folgenden Abhandlungen wird dieses Diagramm der Doppelverbindung mit Nitroramie genau analysiert werden.

5. Äthylacetanilid als Gelatiniermittel (Säureamid).

Ein zweiter Campherersatzstoff, der die Zusammensetzung eines Säureamids hat, ist das Äthylacetanilid:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \diagdown \quad \diagup C_2H_5 \\ N \\ \quad \diagdown C = O \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$$

Es ähnelt in seiner Wirkung auf Nitrocellulose stark der des Centralits. Auch Äthylacetanilid — in einer Menge von 40% dem Celluloid zugesetzt (40% Äthylacetanilid, 60% Nitrocellulose) — hat in gedehntem Zustand eine intensive negative Doppelbrechung in bezug auf die Dehnungsrichtung. Das Röntgendiagramm dieses gedehnten Celluloids weist deutlich intensiv geschwärzte A-Interferenzen auf (zu Äquatorialsegmenten gespaltet) ($d =$ etwa $14^1/_2$ Å). Die B-Inter-

ferenz fehlt. An Stelle der C-Interferenz liegt eine ganz breite diffuse Interferenz, welche auf der Äquatorialachse ein Intensitätsmaximum aufweist. Die D-Interferenz liegt an der gleichen Stelle wie bei „Celluloid ohne Gelatiniermittel" (Fig. 6). Ein schönes Kristalldiagramm der Molekülverbindung zwischen Äthylacetanilid und Nitrocellulose bekommt man durch Quellung faserförmiger Nitrocellulose in einer 50%igen Lösung des Säureamids in Methanol, Auswaschen mit Methanol usw. Man sieht jetzt deutlich, dass das Diagramm des gedehnten Celluloids ein vergröbertes Kristallspektrum der Doppelver-

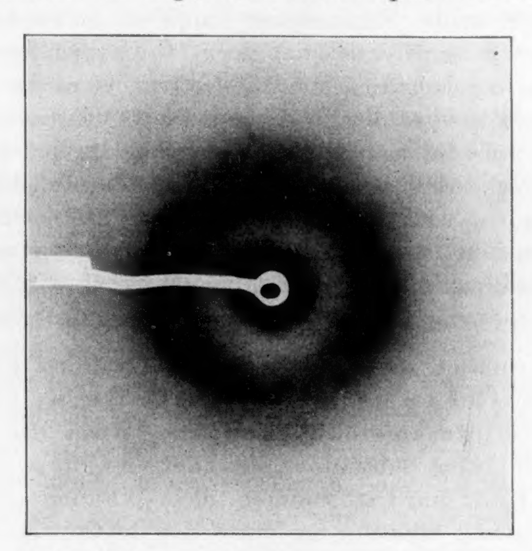


Fig. 6. Diagramm bei Anwendung von 40% Äthylacetanilid.

bindung ist; auf dem Äquator liegen zwei Interferenzen oder Gruppen derselben, welche zu dem breiten, an Stelle der C-Interferenz liegenden Gebilde verschmelzen. Auch hier sind deutliche A-Interferenzen von kleinem Diameter sichtbar geworden.

6. Durch welche Valenzkräfte findet die Bindung zwischen Nitrocellulose und Säureamiden statt?

Es bestehen zur Zeit noch keine Analogien von organischen Molekülverbindungen zwischen Salpetersäureester und Säureamiden, oder zwischen Substanzen mit Sauerstoffbrücken oder Ätherverbindungen mit Säureamiden, welche als Analogie für einen Schluss auf

die Art der Valenzkräfte und den Angriffspunkt der Bindung in den beiden Molekülen dienen könnten. Sicher wirkt das Centralit als ein Harnstoff. Dieser ist ein Säureamid. Sehr wahrscheinlich wirken (im Prinzip) alle Säureamide ähnlich. Denn andere Säureamide, z. B. Äthylacetanilid, geben — wie wir gesehen haben — ganz ähnliche Änderungen im Celluloid und in der Nitrocellulose wie Diäthyldiphenylharnstoff.

Die Frage erhebt sich: Sind es da die Restvalenzen des Stickstoffs (der Amidgruppe) oder des Sauerstoffs (der CO-Gruppe), welche das Säureamid an die Nitrocellulose kuppeln? Ist es der Stickstoff, so könnte er z. B. an den Stickstoff einer NO_2-Gruppe, an einer vierten Stelle in der Kugelschale, gebunden werden. Ist es die CO-Gruppe, so könnte sie sowohl an die NO_2-Gruppe wie an die Sauerstoffbrücken des Cellulosemoleküls oder an die Ätherverbindungen gekuppelt sein. Sicher aber liegt zwischen Nitrocellulose und Säureamid eine ähnliche Art Bindung vor wie bei den anderen von P. Pfeiffer[1]) so sorgfältig gesammelten und geordneten organischen Molekülverbindungen. Wo Säureamide und Ketone beide diese Wirkung auf Nitrocellulose haben und beide eine Carbonylgruppe $>C=O$ im Molekül haben, liegt die Vermutung nahe, dass es die Carbonylgruppe der Gelatiniermittel (Campherersatzstoffe) ist, welche sich an das Nitrocellulosemolekül kuppelt. Wenn das richtig ist, müssten auch andere Substanzen, welche diese Gruppe enthalten, in erster Linie Ester von Carbonsäuren, diese Wirkung auf die Nitrocellulose aufweisen können. Sie müssten gute Gelatiniermittel und Campherersatzstoffe liefern können und im Celluloid und bei faserförmiger Nitrocellulose das Röntgendiagramm im Sinne eines topochemischen Durchreagierens der Micelle zu einer Molekülverbindung umändern können. Wir werden tatsächlich sehen, dass Ester von Carbonsäuren diese Wirkung oft in ausgesprochenem Grade haben.

7. Ester von Carbonsäuren.

In der Gruppe der Ester trat uns nun eine Erscheinung entgegen, die man wahrscheinlich auch in den beiden anderen Gruppen finden wird, wenn viele Beispiele von jeder Gruppe untersucht werden, nämlich dass der eine Ester leichter eine Additionsverbindung mit Nitro-

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. Ferdinand Enke, Stuttgart 1927.

cellulose bildet wie der andere (eventuell überhaupt nicht). Wenn z. B. die Identitätsperiode in der Längsrichtung der Micelle in allen diesen Fällen unverändert bleiben sollte, so ist ohne weiteres deutlich, dass sterische Hinderungen eine Rolle spielen müssen. Sind die Gruppen sehr gross, welche an die Nitro-$C_6H_{10}O_5$-Kette angelagert werden müssen, so wird ja eine solche Anlagerung bei grossen oder besonders gebauten Gruppen schwieriger stattfinden als bei anderen Gruppen. Auch feinere konstitutive Einflüsse, wie z. B. die Restvalenzen der angelagerten Gruppe, werden dabei sicher eine erhebliche Rolle spielen.

Wir fanden nun bei Dimethylphthalat einen totalen Umbau des Röntgenspektrums des Celluloids. Der B-Ring ist verschwunden, ein A-Ring ist angedeutet, der C-Ring ist schärfer begrenzt und schmäler geworden, und ist durch seinen grösseren Diameter weitgehend mit dem D-Ring verschmolzen. Es besteht daher kein Zweifel, dass das Gitter der Nitrocellulosemicelle umgebaut worden ist. In Analogie mit den früheren Beobachtungen dürfen wir schliessen, dass Nitrocellulose und Dimethylphthalat eine Doppelverbindung gebildet haben. Bei 26% Diisobutylphthalat wird sehr wahrscheinlich das Gitter des Celluloids nicht umgebaut; diese Negative lassen aber einen gewissen Zweifel bestehen.

Nitroramie (mit 11 oder mit $13^1/_2$% N) in diesen beiden Flüssigkeiten (unverdünnt angewandt) kurze Zeit bei Zimmertemperatur gequollen und dann mit Methanol abgespült, zeigt bei Dimethylphthalat das typische Röntgenspektrum einer Additionsverbindung an Nitrocellulose (Fig. 7). Eine Äquatorialinterferenz von kleinem Diameter — der in der nicht vorbehandelten Nitroramie fehlt — ist gut sichtbar geworden (d etwa 10·2 Å); das ganze Gitter ist umgebaut worden (Fig. 7). Auch das Dimethylphthalat hat also topochemisch durchreagiert. Bei der Quellung in Diisobutylphthalat (kurze Zeit bei Zimmertemperatur in der unverdünnten Flüssigkeit) bleiben die Nitroramieinterferenzen unverändert. Man sieht den Einfluss der Grösse bzw. der Eigenschaften des Estermoleküls, auf den vorher hingewiesen wurde.

Ebenso fanden wir, dass Trikresylphosphat das Nitrocellulosespektrum und wahrscheinlich das Celluloidspektrum nicht umbaut, während Triisoamylphosphat (Fig. 8) es stark umbaut und schöne A-Interferenzen gibt.

Bei Butylestern aliphatischer Säuren, sowie bei einigen anderen aliphatischen Estern war im Celluloid ein Verschwinden des B-Ringes

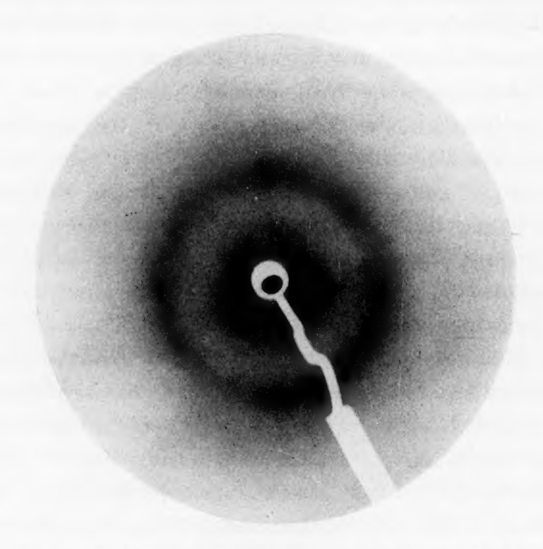


Fig. 7. Nitroramie gequollen in Dimethylphthalat.

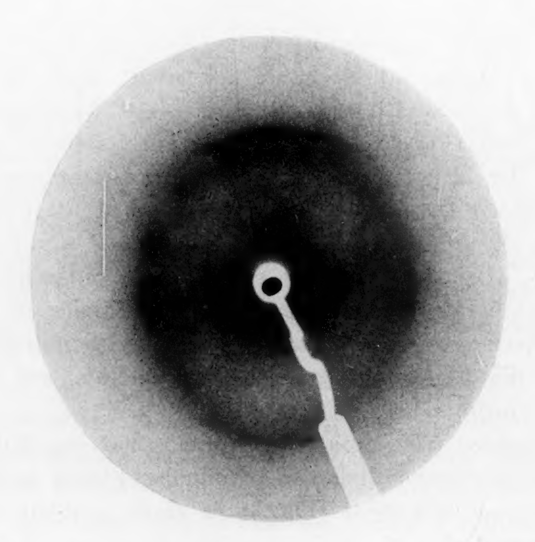


Fig. 8. Diagramm bei Anwendung von Triisoamylphosphat.

gut nachweisbar (eventuell waren auch noch weiter gehende Änderungen sichtbar). Das Vermögen, mit den Micellen der Nitrocellulose topochemisch durchzureagieren, kommt einer grösseren Anzahl von Estern zu.

Zu bemerken ist, dass die neu auftretenden A-Interferenzen bei den verschiedenen Substanzen, je nach dem Gelatiniermittel, ein sehr verschiedenes Diameter haben. Es bestätigt diese Tatsache nochmals die Annahme, dass diese A-Interferenzen von Doppelverbindungen herrühren.

8. Anscheinend geben alle guten Gelatiniermittel der Nitrocellulose Additionsverbindungen mit derselben.

Aus dem vorherigen geht hervor, dass die wichtigsten Substanzen, welche als Gelatiniermittel der Nitrocellulose einen Ruf erworben haben, Molekülverbindungen mit der Nitrocellulose geben unter topochemischem Durchreagieren der Nitrocellulosemicelle. Wir können daher wahrscheinlich einen Kausalnexus zwischen beiden Erscheinungen annehmen und sagen: gute Gelatiniermittel und gute Quellungsmittel der Nitrocellulose, gleichzeitig gute Campherersatzstoffe im Celluloid werden diejenigen Substanzen sein, welche — topochemisch durchreagierend — Molekülverbindungen mit der Nitrocellulose geben.

Nun ist es eine bekannte Erfahrung der Technik, dass im Prinzip alle Substanzen, welche eine $=C=O$-Gruppe enthalten (Ketone, Säureamide, Ester von Carbonsäuren, Aldehyde) Gelatiniermittel der Nitrocellulose sind. Das stimmt also mit unserer Auffassung durchaus überein und bestätigt dieselbe in erheblichem Grade.

Es ist weiterhin eine bekannte technische Erfahrung, dass nicht alle zu einer solchen Gruppe gehörenden Substanzen diese Wirkung gleich gut ausüben. Besonders bei den Estern ist das eine bekannte Tatsache. Ricinusöl z. B. ist kein Gelatiniermittel der Nitrocellulose, obwohl es ein Carbonsäureester ist und als Weichmachungsmittel gebraucht wird. Trikresylphosphat und Triphenylphosphat sind keine Gelatiniermittel.

Es ist interessant zu erwähnen, dass die $>C=O$-Gruppe von der $\geqslant P=O$- oder der $>SO_2$-Gruppe (in Ester- bzw. Säureamidform) ersetzt werden kann. Auch hier tritt der Umstand ein, dass der eine Ester viel leichter gelatiniert als der andere, so z. B. Triisoamylphosphat

viel leichter als Trikresylphosphat. Bei der Quellung der Nitroramie zeigt es sich nach unserer Erfahrung zuweilen als eine Frage der Temperatur und der Konzentration, ob das topochemische Durchreagieren auftritt oder nicht; überdies hängt das ziemlich stark von der angewandten Nitrocellulose ab. Unsere Nitroramie z. B. reagierte bei der Quellung in Triisoamylphosphat bei Zimmertemperatur nicht durch, wohl aber bei leichter Erwärmung. Auch Nitrile können — der Erfahrung der Praxis gemäss — zuweilen Gelatiniermittel sein. Auch bei der Anwendung von Nitrilen ist daher unter Umständen ein Umbau des Röntgenspektrums zu erwarten.

Und weiter sehen wir, dass es wohl nur wenige Substanzen in der ganzen organischen Chemie gibt, welche ein so erstaunlich grosses Vermögen besitzen, Molekülverbindungen mit verschiedenartigen Substanzen zu bilden wie Nitrocellulose. Dabei ist das Zustandekommen oder Nichtzustandekommen der Doppelverbindung hier, wenn man die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode — besonders bei faserförmiger Nitrocellulose — wählt, so leicht und sicher nachzuweisen, wie es selten bei dem Studium der organischen Molekülverbindungen der Fall ist. Die Röntgenspektrographie erweist sich bei dem Suchen nach solchen Additionsverbindungen und bei dem Nachweis derselben als ein wundervolles Hilfsmittel.

Gleichzeitig zeigt sich, dass für die Differenzierung der Wirkung der einzelnen Gelatiniermittel die Röntgenspektrographie gedehnter Celluloidstreifen direkt von geringer Bedeutung ist. Denn einmal geben alle guten Gelatiniermittel[1]), in genügender Konzentration angewandt, Änderungen im Röntgenspektrum des Celluloids. Und zweitens haben diese Änderungen nichts Charakteristisches, das mit der Wirkung desselben in einfacher Art zusammenhängt. Denn was sich bildet, ist ein unscharfes Spektrum der Doppelverbindung, in dem jede Celluloidinterferenz aus der Verschmelzung und Verbreiterung einer ganzen Anzahl von intensiven Interferenzen der Doppelverbindung entsteht. Wo aber die intensiven Interferenzen bei der Bildung einer Doppelverbindung zu liegen kommen, wird sicher nicht in einfacher Art mit den technisch wichtigen Eigenschaften des betreffenden Gelatiniermittels zusammenhängen. Das Studium

[1]) Über den Einfluss des Gelatiniermittels auf die Eigenschaften des Celluloids siehe die interessante Arbeit von W. Stauf, Koll. Z. **47**, 345. 1928. Auch über den Einfluss auf die Doppelbrechung — auch bei Camphercelluloid — gibt dieser Autor wichtige Zahlen, freilich für andere Wellenlängen als unsere (vgl. Abh. I).

des in unserer ersten Abhandlung erwähnten Grenzdehnungsdiagramms[1]) erscheint uns hier viel wichtiger. Erinnern wir noch daran, dass die *A*-Interferenzen, je nach dem Gelatiniermittel, einen recht verschiedenen Diameter haben[2]).

Um so wichtiger sind die hier beschriebenen Erscheinungen vom rein wissenschaftlichen Standpunkt; und andererseits für die Theorie der Wirkung der Gelatiniermittel in Celluloid, in Nitrocelluloselack usw. Wir können jetzt verstehen, warum das eine Mittel anders wirkt als das andere, je nachdem sich eine Doppelverbindung bildet oder nicht und vergleichen, ob es eben deswegen für einen bestimmten Zweck besonders brauchbar oder unbrauchbar ist[3]).

---

[1]) Siehe I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **149**, 379. 1930. [2]) Trotzdem alle mit der gleichen Kilovoltzahl aufgenommen worden sind; ob sich dieses Ergebnis bei Anwendung monochromatisierter Strahlung ändert, wird mitgeteilt werden, falls das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche es erforderlich machen sollte. [3]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen konnten wir den Nachweis führen, dass auch Aldehyde und Nitrile Additionsverbindungen mit Nitrocellulose geben können; die Parallele der röntgenspektrographischen und der technischen Erfahrung ist daher anscheinend komplett. Diese Versuche werden in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Elektrochemische Untersuchungen an Aluminium und Legierungen von Aluminium mit Quecksilber[1]).

Von

H. Gerding.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Das vollständige binäre System Aluminium—Quecksilber wird mittels Potentialmessungen von Aluminium und Aluminium-Quecksilberlegierungen in Acetylacetonlösungen bestimmt. Extrapolation der experimentellen E-x-Figur ergibt den Schluss, dass aktives Aluminium 180 Millivolt negativer ist als ein Zweiphasenamalgam. Das Normalpotential dieses Aluminiums in wässeriger Aluminiumchloridlösung ist —1·47 Volt (E_H).

Bei der Einwirkung von Amalgam auf Acetylaceton entstehen wahrscheinlich auch niederwertige Aluminiumionen. Der merkwürdige Potentialverlauf eines Amalgams in Acetylaceton wird damit gedeutet.

Einleitung.

Im Jahre 1849 fand Joule[2]), dass ein verdünntes Aluminiumamalgam viel unedlere Eigenschaften besitzt als das gewöhnliche Aluminium.

Nach dieser Entdeckung sind diese Amalgame von verschiedenen Forschern näher studiert worden[3]). Es stellte sich dabei heraus, dass man diese aktiven Amalgame auf folgende Weisen bekommen kann.

1. Aluminium, woran Wasserstoffentwicklung stattfindet (das Metall ist zuvor in Kaliumhydroxydlösung getaucht), wird in Quecksilber gebracht[4]).

---

[1]) Auszug aus dem Teil I der Amsterdamer Dissertation von H. Gerding: Onderzoekingen over het elektrochemisch en licht-elektrisch gedrag van Aluminium en Aluminium-amalgamen. [2]) Joule, J. chem. Soc. London **1**, 378. 1849. [3]) Cailletet, C. r. **44**, 1250 bis 1252. 1857. Ch. Tissier, C. r. **49**, 54 bis 55. 1859. Cossa, N. Cim. (2) **3**, 75 und 228. Referate in der Z. Ch. **6**, 380 und 443. 1870. Casamajor, Am. Chem. J. **6**, 450. Referat: Chem. Jahresber. **1876**, 281. Henze, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 677. 1878. M. Krouchkoll, J. Physique Rad. (3) **3**, 139. Referat: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 162. 1884. J. B. Baille und C. Féry, Ann. Chim. et Physique (6) **16**, 246. Referat: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 539. 1889. E. O. Erdmann, Wied. Ann. **48**, 780. 1893. Jehn, Ber. Berl. Akad. **11**, 360. Mylius und Rose, Z. Instr. März 1893. Niesen, Sitzgsber. physik. Ges. Berlin, am 1. Dezember 1893. [4]) Cailletet, loc. cit. Ch. Tissier, loc. cit.

2. Aluminium wird in wässerige Lösungen von Quecksilbersalzen getaucht.

3. Man erhitzt abgewogene Mengen Aluminium und Quecksilber in einer Kohlensäureatmosphäre.

4. Man elektrolysiert Aluminiumsalzlösungen in Wasser mit Quecksilberkathode (JOULE[1])).

Diese Amalgame besitzen Eigenschaften, die einen merkwürdigen Unterschied zeigen gegen die des reinen Aluminiums. Man kann sich leicht überzeugen, dass die Amalgame an der Luft einer schnellen Oxydation unterworfen sind (wobei sich Aluminiumhydroxyd bildet, während das Quecksilber als eine schwarze Masse zurückbleibt) und dass sie Wasser unter starker Wasserstoffentwicklung zerlegen ($2Al + 6HOH = 2Al\ (OH)_3 + 3H_2\uparrow$).

Diese letzte Eigenschaft ist von ORMANDY-COHEN[2]) benutzt worden zur Bestimmung von Nitraten in wässerigen Lösungen. Die Nitrate werden dabei mit Aluminiumamalgam in wässeriger Lösung reduziert.

J. WISLICENUS und KAUFMANN[3]) haben Aluminiumamalgam später als Reduktionsmittel für verschiedene Verbindungen in der organischen Chemie eingeführt. Sie haben schon auf die Tatsache hingewiesen, dass mit Hilfe dieser Amalgame nur diejenigen Verbindungen reduziert werden, die kein Wasserstoffatom besitzen, welches durch ein Metallatom zu ersetzen ist.

J. WISLICENUS lenkte noch die Aufmerksamkeit auf den grossen Einfluss, die kleine Quantitäten Quecksilber auf das gewöhnliche Aluminium ausüben.

Im allgemeinen hat man in den Jahren 1849 bis 1900 nur die qualitative Seite des Problems studiert. Später ist das binäre System Aluminium-Quecksilber vor allem von C. J. DE GRUYTER[4]) studiert worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass in dem System $Al-Hg$ keine Verbindungen vorkommen und dass an der Aluminiumseite tatsächlich Mischkristalle des Aluminiums mit Quecksilber anwesend sind[5]).

---

[1]) JOULE, J. chem. Soc. London **1**, 378. 1849. [2]) ORMANDY und COHEN, loc. cit. CH. TISSIER, loc. cit. [3]) J. WISLICENUS und KAUFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1323 bis 1327 und 1983 bis 1986. 1895. [4]) C. J. DE GRUYTER, Diss. Amsterdam 1925. [5]) Die Löslichkeit des Aluminiums in Quecksilber ist sehr gering.

Potentialmessungen sind imstande, die Grenze der Mischkristallgebiete zu bestimmen. In wässerigen Lösungen von Aluminiumsalzen sind dergleichen Messungen nicht genügend konstant (Angreifen des Metalls).

Auch in Lösungen von $AlCl_3$ in Alkohol bekommt man keine reproduzierbaren Werte[1]). Potentialmessungen von Aluminium und Aluminiumamalgamen in Lösungen von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton wurden in Angriff genommen, um in dieser Weise das $E-x$-Diagramm des Systems Aluminium—Quecksilber zu bestimmen.

Kapitel 1.

Potentialmessungen an Aluminium und Aluminiumamalgamen.

Für die Untersuchung des vollständigen $E-x$-Diagramms sind Amalgame mit 0 bis 100% Quecksilber nötig. Diese werden bereitet durch Zusammenschmelzen von abgewogenen Mengen Aluminium und Quecksilber in luftleeren Röhren aus schwer schmelzbarem Glas[2]).

Die Potentialmessungen werden in einer Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton ausgeführt. Das Aluminiumsalz der Formel $Al\left(-O-C\begin{matrix}CH_3\\CH.CO.CH_3\end{matrix}\right)_3$ wird durch Mischen von Lösungen von Aluminiumacetat und Acetylaceton in Wasser bereitet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol bekommt man rotgelbe Kristalle des Salzes (Schmp. 193 bis 194°), die in Pulverform nur schwach gelb gefärbt sind[3]).

Die Potentiale werden bestimmt mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers und eines Kondensators[4]).

Die Amalgame werden möglichst lange in den Glasröhren gelassen. Nach einer Messung werden sie in flüssigem Paraffin, welches

---

[1]) C. J. de Gruyter, Diss. S. 13. [2]) Die so gewonnenen Amalgame haben eine dünne schwarze oberflächliche Schicht, wahrscheinlich verursacht durch eine Reduktion des Glases. In der Tat hat L. L. Bircumshaw [Phil. Mag. (7) **1**, 510 bis 522. 1926] gezeigt, dass Aluminium das Glas angreift. — Nach I. Obreimov und L. Schubnikov (Z. Physik **25**, 30. 1924) formt sich bei der Reduktion des Glases eine schützende Haut. Dagegen kann Aluminium nicht in Quarz umgeschmolzen werden, da eine Legierung von *Al* mit *Si* entsteht, wobei der Angriff sich nicht auf die oberen Schichten beschränkt. [3]) Für weitere Einzelheiten siehe die am Anfang genannte Dissertation von H. Gerding. [4]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl. S. 559ff. 1927. C. E. Davis und G. M. Davidson, J. Am. chem. Soc. **50**, 2053 bis 2065. 1928. H. F. Beans und G. H. Walden jr., J. Am. chem. Soc. **50**, 2673 bis 2678. 1928.

man erstarren lässt, aufbewahrt. Vor einer Messung nimmt man das Amalgam aus dem flüssig gemachten Paraffin und bringt es zur Abkühlung und Reinigung in reines Acetylaceton.

Die Potentialmessungen ergaben die folgenden Resultate[1])[2]).

Tabelle 1.

Zusammensetzung in Atomprozenten Quecksilber	E (gegen die 1 norm. Kalomelelektrode)
0	— 0·74
0·07	— 0·92 ± 0·03
0·21	— 1·28 ± 0·015
0·26	— 1·435 ± 0·005
0·28	— 1·445 ± 0·008
0·33	— 1·455 ± 0·008
0·35	— 1·465 ± 0·008
0·39	— 1·45 ± 0·008
0·42	— 1·44 ± 0·008
0·46	— 1·445 ± 0·008
0·53	— 1·435 ± 0·008
0·61	— 1·42 ± 0·008
0·71	— 1·405 ± 0·005
0·93 bis 99·97	— 1·390 ± 0·003

Die graphische Darstellung 1 gibt die EMK-Werte im wichtigsten Konzentrationsgebiet (0·2 bis 1·5% Hg) wieder.

Man sieht aus dieser Fig. 1 und Tabelle 1, dass die $E-x$-Figur des binären Systems $Al-Hg$ die folgende (Fig. 2) sein muss, wie es schon 1920 von A. Smits angenommen wurde[3]).

In der $E-x$-Figur 2 gibt der Punkt a das Potential vom reinen, durch Quecksilber vollkommen aktivierten Aluminium an und b bedeutet das Potential des Quecksilbers. Die Linien as und ae geben die Koexistenz von Mischkristallen an, die viel Aluminium enthalten (as), mit Flüssigkeiten, die ebenfalls Aluminium und Quecksilber enthalten (ae).

Amalgame mit einer Zusammensetzung zwischen den Punkten S und L bestehen aus zwei Phasen, einer flüssigen der Zusammensetzung l und einer festen der Zusammensetzung S.

---

1) Siehe A. Smits und H. Gerding, Z. Elektrochem. **31**, 304. 1925. 2) Für ausführliche Angaben der einzelnen Potentialmessungen und der Reproduzierbarkeit dieser Messungen für die verschiedenen Amalgame sei verwiesen auf H. Gerding (Diss. Amsterdam, S. 18 bis 35). 3) A. Smits, Versl. Akad. Wet. Amsterdam **29**, 741. 1920. A. Smits und H. Gerding, Z. Elektrochem. **31**, 304. 1925.

Die Linie *lb* ist die Potentiallinie von sehr verdünnten Amalgamen, die im Gleichgewicht mit Flüssigkeiten sind, deren Zusammensetzung durch die Linie *eb* angegeben wird.

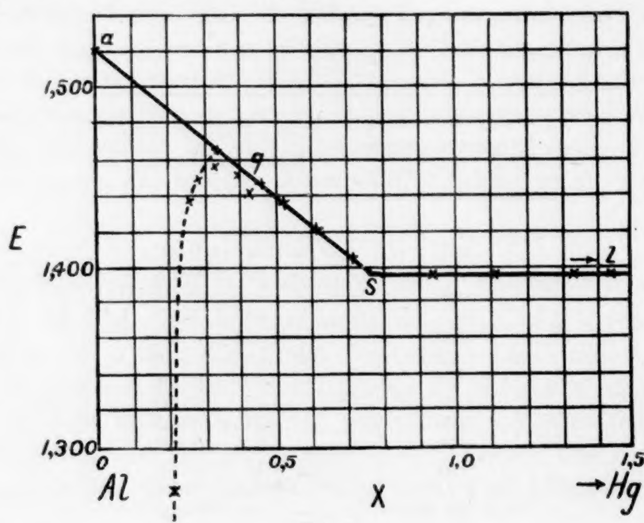


Fig. 1.

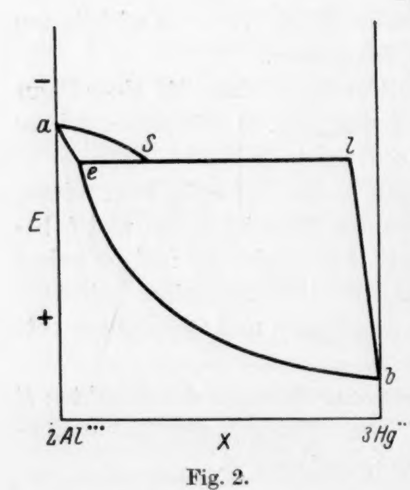


Fig. 2.

Aus Fig. 1 und Tabelle 1 können noch die folgenden Schlüsse gezogen werden:

a) An der Aluminiumseite hat man Mischkristalle von Aluminium mit Quecksilber, bis eine Konzentration von ungefähr 0·8 Atomproz. Quecksilber erreicht ist. Das Zweiphasengebiet streckt sich von 0·8 % bis 99·97 % Quecksilber. Amalgame, deren Totalzusammensetzung in diesem Gebiet gelegen ist, bestehen also aus zwei Phasen, einer flüssigen, die 99·97 % *Hg* und nur 0·03 % *Al* enthält und einer festen, die aus 0·8 % *Hg* und 99·2 % *Al* besteht. Die Pôtentiale dieser Zweiphasenamalgame sind konstant.

b) Amalgame mit 0·26 bis 0·7 % *Hg* geben Potentiale, die negativer sind als die der Zweiphasenamalgame. Die Fig. 1 zeigt, dass

eine Extrapolation der experimentellen Linie qS zu einem Potential des „theoretischen" (vollkommen aktivierten) Aluminiums führt, welches 130 Millivolt negativer ist als das Potential eines Amalgams aus dem Gebiet zweier Phasen[1]).

c) In dem binären System Aluminium—Quecksilber ist keine Verbindung anwesend.

d) Die Löslichkeit des Aluminiums in Quecksilber ist sehr gering und beträgt nur ungefähr 0·03 % *Al* (die Grenze des Zweiphasengebiets liegt ja bei 99·97 % *Hg*!).

Der Schluss, dass die festen Mischkristalle mit viel Aluminium und wenig Quecksilber bei 0·8 % *Hg* gesättigt sind, ist nicht in Übereinstimmung mit den Versuchen von C. J. de Gruyter[2]), der mittels Zentrifugieren findet, dass die Sättigungsgrenze bei ungefähr 8 % *Hg* gelegen ist. Hierbei sei aber bemerkt, dass de Gruyter selbst für eine Mischung mit total 20 % *Hg* einen Mischkristall findet mit 3 % *Hg* und für eine 25 % ige Mischung einen Mischkristall mit 3·5 % Quecksilber[2]).

Für Amalgame mit 55 % oder mehr *Hg* findet er konstant 8 % *Hg* im Kristall. Aus diesen Zahlen kann man schon schliessen, dass die Mischkristallgrenze sicher bei kleineren Werten als 8 % gelegen ist, und weiter folgt aus den genannten Versuchen, dass es mittels der Methode des Zentrifugierens wie es scheint nicht möglich ist, die flüssige Phase ganz von der festen Phase zu trennen[3]).

Das Potential des Aluminiums.

Gewöhnlicher Aluminiumdraht und im Vakuum umgeschmolzenes Aluminium geben dieselben Potentialwerte. Wasserstoffentwicklung ist in der verwendeten Lösung nicht zu bemerken und wochenlange Berührung des Aluminiums mit der Lösung hat keine Abscheidung von Aluminiumacetylacetonat zur Folge. Schaben des Aluminiums

---

[1]) Vgl. H. Gerding, Diss. Amsterdam 1930, S. 20, Fig. 10.

[2]) C. J. de Gruyter, Diss. Amsterdam 1925, S. 10.

[3]) Vgl. W. J. van Heteren, Z. anorg. Ch. **42**, 129 bis 173. 1904. J. Fogh (Danske Selsk. Math. Fys. Medd. (3) **1921**, 15) fand 11 bis 12 % in den Mischkristallen. C. J. de Gruyter (loc. cit. und Rec. Trav. chim. **44**, 945. 1925) findet 8 % *Hg* mit einer besseren Zentrifuge.

Eine Amalgamelektrode mit 50 % *Hg*, die also beinahe zur Hälfte aus einer flüssigen Phase besteht, lässt keine Flüssigkeit zutage treten. Das Amalgam ist noch vollständig fest, obwohl weniger hart als ein Amalgam mit z. B. 5 % *Hg*. Die flüssige Phase wird also sehr stark von der festen Phase festgehalten.

verursacht ein vorübergehendes Negativwerden des Potentials, wie aus Tabellen 2 und 3 zu sehen ist. Ein solcher Einfluss ist schon bei manchen Metallen wahrgenommen worden.

Der meist negative Wert dieses Potentials ist aber noch mehrere Hunderte Millivolt positiver als das Potential eines Amalgams mit 0·2 % oder mehr *Hg*.

Tabelle 2. Aluminium (geschabt).

t (in Min.)	E
$1/2$	– 0·996
$1\,1/2$	– 0·907
3	0·859
$4\,1/2$	0·832
$6\,1/2$	0·801
$15\,1/2$	0·761
$23\,1/2$	0·749
$29\,1/2$	0·745
$38\,1/2$	0·740

Tabelle 3. Aluminium (von neuem geschabt).

t (in Min.)	E
$1/4$	0·995
$1/2$	0·953
1	0·897
6	0·817
9	0·794
12	0·771
18	0·756
33	0·748
43	0·744
155	0·741

Kapitel 2.

Potentialänderungen der Amalgame und des Aluminiums in Acetylacetonlösungen.

1. Wird eine Amalgamelektrode in einer Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton getaucht, dann bekommt man Potentiale, die erst langsam positiver werden und dabei Werte annehmen, die viel positiver sind als die im Anfang mitgeteilten. Ein Beispiel dieses mehrere Male wahrgenommenen Verhaltens findet man in der folgenden Tabelle 4.

Das Merkwürdige ist nun, dass man denselben Potentialverlauf findet, wenn man eine Amalgamelektrode in reines Acetylaceton taucht. Man bekommt den Eindruck, dass es für diesen Verlauf gleichgültig ist, ob man von dem reinen Acetylaceton oder von einer Lösung des Aluminiumsalzes in dieser Flüssigkeit ausgeht. Es ist dabei ohne Bedeutung, ob das Amalgam sich vorher in einer Lösung, worin es Wasserstoff entwickelte, befand, oder ob eine neue, noch nicht für Messungen gebrauchte Elektrode genommen wird. Tabelle 5 gibt die Messungen für ein Amalgam mit 0·35 % *Hg*, das sich zuvor in einen Wasserstoff entwickelnden Lösung befand und dann schnell in das Acetylaceton gebracht wurde. Tabelle 6 gibt Messungen für ein neues Amalgam in Acetylaceton.

Tabelle 4. Amalgam mit 0·31% *Hg* in einer Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton.

t (in Min.)	*E*	*t* (in Min.)	*E*
1/3	−0·839	1440	0·984
7	0·802	1560	1·013
24	0·776	1920	1·073
39	0·756 [1])	2700	1·089 [3])
66	0·737	2810	1·106 [4])
90	0·691 [2])	3000	1·134 [4])
1080	0·912	3240	1·149
1170	0·939	4020	1·266
1320	0·956	4260	1·316

Tabelle 5. Amalgam (0·35% *Hg*) in Acetylaceton.

t (in Min.)	*E*
1/2	−1·04
15	0·877
20	0·816
22 1/2	0·796
25	0·768
30	0·754
35	0·732
50	0·719
1050	1·143 [5])
1170	1·152 [5])
2820	1·367 [6])
2880	1·369 [6])

Tabelle 6. Ein neues Amalgam (0·39%) in reinem Acetylaceton.

t (in Min.)	*E*	*t* (in Min.)	*E*
1/2	−0·971	270	0·756
2	0·831	300	0·766
3	0·796	360	0·775
7	0·746	420	0·782
13	0·709	540	0·784
24	0·698	660	0·798
38	0·685	1380	0·955
60	0·681	1560	0·968
90	0·704	1620	0·975
120	0·710	1860	1·080 [7])
150	0·729	2820	1·263 [8])
210	0·741	3300	1·310

Wird das reine Acetylaceton noch einige Male sorgfältig destilliert, dann findet man denselben allgemeinen Verlauf des Potentials für Amalgame, nur liegt das Minimum des Potentials bei etwas niedrigeren Werten.

Bringt man eine Amalgamelektrode in eine Lösung des gewöhnlichen Aluminiumacetylacetonats oder in reines Acetylaceton und wird fortwährend Wasserstoff oder Sauerstoff längs der Elektrode geleitet, dann findet man ganz dasselbe wie in den Tabellen 4 bis 6 schon angegeben.

[1]) Keine Wasserstoffentwicklung. [2]) Das Minimum des Potentials ist noch nicht erreicht. [3]) Geringe Gasentwicklung an der Elektrode. [4]) Ausscheidung des Aluminiumsalzes fängt an. [5]) Die Lösung ist klar. An der blanken Oberfläche des Amalgams hat man eine schwache Wasserstoffentwicklung. [6]) Aus der Lösung hat sich Aluminiumacetylacetonat abgeschieden. Wasserstoffentwicklung an der Elektrode. [7]) Schwache Entwicklung von Wasserstoff. [8]) Aluminiumacetylacetonatabscheidung.

Andere Versuche haben auch noch ergeben, dass eine gesättigte Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton nicht aus sich selbst in eine Lösung übergeht, worin ein Amalgam den negativen Potentialwert von —1·390 Volt zeigt, auch nicht beim Stehen während mehrerer Monate. Die Änderung der Lösung geht nur vor sich bei Anwesenheit eines Amalgams in der Flüssigkeit.

Im allgemeinen sind nun die folgenden Schlüsse zu ziehen.

a) In einer frisch bereiteten Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton sind die Potentiale des Aluminiums und der Amalgame im Anfang sehr wenig negativ. Das Potential des Aluminiums ist positiver als das eines Amalgams. An den Elektroden findet keine Wasserstoffentwicklung statt. Schaben des Aluminiums oder der Amalgame hat keine bleibenden Potentialänderungen zur Folge.

b) Beim Stehen einer Amalgamelektrode in der genannten Lösung wird das Potential langsam negativer (total ungefähr 1 Volt). Die Lösung erfährt dabei eine bleibende Änderung. Auch das Potential einer Aluminiumelektrode wird negativer, aber in viel geringerem Masse.

In der Lösung, worin das Amalgampotential gleich —1·39 Volt ist, gibt eine Aluminiumelektrode keine Wasserstoffentwicklung (das Aluminiumpotential ist nur —0·74 Volt).

c) Jede neue Amalgamelektrode, die in der geänderten Lösung gemessen wird, gibt in kurzer Zeit das Potential von —1·39 Volt. Die Potentialänderung eines Amalgams in der Lösung von Aluminiumsalz in Acetylaceton ist also einer Änderung der Lösung zuzuschreiben.

d) Wenn das Amalgampotential in einer neuen Lösung allmählich negativere Werte annimmt, wird die Wasserstoffentwicklung ebenfalls stärker.

e) Eine teilweise umgesetzte Lösung ändert sich aus sich selbst nicht mehr. Die Änderung findet nur statt, wenn ein Amalgam in der Lösung anwesend ist.

f) Mit reinem Acetylaceton bekommt man dieselben allgemeinen Erscheinungen, die man mit der gesättigten Lösung des Aluminiumacetylacetonats findet (siehe a) bis e)).

g) Durch fortgesetzte Einwirkung eines Amalgams auf Acetylaceton oder auf seine gesättigte Aluminiumsalzlösung entsteht ein Niederschlag vom gewöhnlichen Aluminiumacetylacetonat, während die Amalgamelektrode unter Wasserstoffentwicklung in Lösung geht.

h) Wasserstoff und Sauerstoff (Luft) üben keinen Einfluss aus auf den Potentialverlauf einer Amalgamelektrode im Acetylaceton oder in einer gesättigten Lösung des Aluminiumacetylacetonats.

2. Was geschieht mit dem Acetylaceton oder mit seiner Aluminiumsalzlösung, wenn man diese Flüssigkeiten mit einem Aluminiumamalgam in Berührung lässt? Wie kommt es, dass dabei solche grosse Potentialunterschiede für ein Amalgam auftreten?

Die Reaktion des Amalgams mit Acetylaceton:

$$2\,Al(Hg) + 6\,CH_3.CO.CH = COH.CH_3$$

$$\rightarrow 2\,Al\left(-O-C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH.CO.CH_3 \end{matrix}\right)_3 + 3\,H_2\uparrow + (Hg)$$

kann die Änderung der Flüssigkeit nicht erklären, denn eine Lösung, die entsteht durch Einwirkung von Amalgam auf Acetylaceton, verhält sich elektrochemisch ganz anders als eine gesättigte Lösung des gewöhnlichen Aluminiumacetylacetonats. Eine Reduktion des Lösungsmittels hat ebensowenig stattgefunden[1]), denn aus Amalgam und Acetylaceton entsteht nur Aluminiumacetylacetonat (dreiwertig) neben Wasserstoff. Eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration[2]) bei der Einwirkung ist sehr unwahrscheinlich[3]). Es bleibt nur übrig anzunehmen, dass das gewöhnliche Aluminiumacetylacetonat sich unterscheidet von dem Salz, das aus Amalgam und Acetylaceton gebildet wird. Man ist dann gezwungen dabei anzunehmen, dass das letztgenannte Salz sich in gewöhnliches Aluminiumacetylacetonat umwandeln kann, da bei fortgesetzter Reaktion vom Amalgam mit dem reinen Lösungsmittel das Aluminiumsalz von Schmp. 194° entsteht. Aber man darf kein Gleichgewicht voraussetzen, denn eine Lösung von gewöhnlichem Salz bleibt „inaktiv“ und es ist nur mittels eines Amalgams möglich, eine „aktive“ Lösung zu bekommen. Eine Umsetzung des Zwischenprodukts in das gewöhnliche Salz findet wie es scheint nur an einer Amalgamelektrode statt. Wenn man nun annimmt, dass bei der Reaktion vom Amalgam mit der Flüssigkeit p r i m ä r eine Verbindung entsteht, die abgeleitet ist vom e i n - oder z w e i w e r t i g e n Aluminium, dann ist es möglich, die gefundenen Erscheinungen zu erklären[4]).

---

[1]) Vgl. J. Wislicenus und Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1323 bis 1327 und 1983 bis 1986. 1895. [2]) Es ist ja bekannt, dass das Potential des Aluminiums in wässerigen Lösungen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist. [3]) Das wäre nur möglich, wenn das Gleichgewicht Keto $\rightleftarrows$ Enol sich verschoben hätte, und das ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich. [4]) Das gewöhnliche Aluminiumacetylacetonat $Al(C_5H_7O_2)_3$ gibt in Acetylacetonlösung wahrscheinlich Ionen mit drei positiven Ladungen.

Dass eine Lösung des Aluminiumacetylacetonats ein wenig ionisiert ist, folgt aus Messungen der Leitfähigkeit des Acetylacetons und der Acetonatlösung. Auch kann man mit diesen Messungen zeigen, dass aus Amalgam und Acetylaceton eine Verbindung gebildet wird, die sich vom gewöhnlichen Aluminiumsalz unterscheidet. Die Messungen ergaben in Hauptsache die folgenden Resultate[1]):

a) Die Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton ist grösser als die des Acetylacetons selbst. Dies deutet auf eine (nicht grosse) Dissoziation des Salzes in dieser Lösung.

b) Wird eine Amalgamelektrode in reines Acetylaceton getaucht, dann erhält man eine langsame Steigerung der Leitfähigkeit, wie aus nachstehender Tabelle 7 folgt:

Tabelle 7.

Zeit in Stunden	Widerstand[2])
0	67800
1/4	61650
1/2	61400
1 1/4	60100
22 1/2	45650
24 1/2	43000
71	33000
76	32000
98	32000
120	32000

Man sieht hieraus, dass eine langsame Reaktion stattfindet, wobei in der Lösung ein neuer Stoff entsteht, welcher ein wenig dissoziiert ist. Das wichtige ist, dass diese Änderung der Leitfähigkeit ganz parallel geht mit der Änderung des Potentials einer Amalgamelektrode, die im reinen Acetylaceton anwesend ist. Die Potentialänderung hängt also — wie es auch schon eher erkannt wurde — am stärksten mit der Entstehung einer Verbindung in der Lösung zusammen!

c) Die gesättigte Lösung des gewöhnlichen Aluminiumsalzes hat einen Widerstand[2]) von ungefähr 40000, und wenn in diese Lösung etwas Amalgam gebracht wird, hat man ebenfalls eine langsame, regelmässige Abnahme des Widerstandes, bis der Wert 32000 erreicht ist.

[1]) Die genauen Angaben werden demnächst publiziert. [2]) Diese Zahlen sind keine spezifischen Widerstände.

Auch hieraus folgt, dass bei der Einwirkung der Amalgamelektrode auf die gesättigte Lösung eine neue Verbindung in der Flüssigkeit entsteht.

3. Das Potential einer Platinelektrode in den drei Flüssigkeiten[1]).

Die Annahme, dass eine Amalgamelektrode im Acetylaceton primär mit einer Wertigkeit niedriger als drei in Lösung geht, kann zweifelhaft erscheinen. Von theoretischem Standpunkt ist es aber sehr gut möglich, dass Aluminium (oder Amalgam) auch ein Ion mit einer oder zwei Ladungen gibt. Von höherwertigen Metallen sind in manchen Fällen verschiedene Ionen gefunden. Die Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels spielt eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der Beständigkeit dieser Ionen, denn Wasserstoffionen können eine Oxydation des niederwertigen Ions verursachen[2]).

Bei wässerigen Lösungen hat man beim Aluminium keine Ionen mit einer Ladung weniger als drei gefunden. Die Wasserstoffionenkonzentration, die in Acetylaceton viel kleiner ist als in Wasser, macht es möglich, dass im erstgenannten Lösungsmittel niederwertige Ionen anwesend und beständig sind[3]). Beim Aluminium sind also ein- oder zweiwertige Ionen neben den gewöhnlichen Al^{+++}-Ionen möglich. Unterscheidung ist nicht zu treffen, so dass im folgenden Al^{x+}-Ionen angenommen sind, wobei x also 1 oder 2 sein kann.

Wenn eine Amalgamelektrode in reines Acetylaceton getaucht wird, findet also ein Übergang von Al^{x+}- und von Al^{+++}-Ionen aus der Metallelektrode nach der Lösung statt. Eine Metallelektrode, die mehrere Ionen zu gleicher Zeit liefern kann, wird diese Ionen in solchen Konzentrationen liefern, dass der Potentialunterschied für den Übergang M/M_1^+ dem Unterschied M/M_2^+ gleich ist.

Bei fortgesetzter Einwirkung einer Amalgamelektrode auf Acetylaceton wird die Konzentration der Al^{x+}- und Al^{+++}-Ionen fortwährend

[1]) Acetylaceton, gesättigte Lösung des Al-Acetylacetonats, „aktive" Messflüssigkeit. [2]) Z. B. sind Cr^{++}-Ionen in wässerigen Lösungen nur in kleinen Konzentrationen beständig. Die Reaktion $2\,Cr^{++} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{+++} + H_2$ ist in der Lösung offenbar Hemmungen unterworfen und verläuft nur glatt an einer Platinelektrode. Vgl. F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen 1915, S. 173. [3]) Für wässerige Lösungen hat Sven Bodforss (Z. physikal. Ch. **124**, 66 bis 82. 1926 und **130**, 82 bis 89. 1927) aus einer Untersuchung des Metalls Beryllium abgeleitet, dass dieses Metall primär einwertig in Lösung geht (die bekannten Berylliumverbindungen enthalten zweiwertiges Metall).

erhöht, wobei sich zu gleicher Zeit Wasserstoff in der Elektrodenoberfläche absetzt. Diese Konzentrationsänderungen finden solange statt, bis der Wasserstoff seine Sättigungsgrenze im Metall erreicht hat, oder bis die Lösung an einem der Aluminiumacetylacetonate gesättigt ist. Aus den beschriebenen Experimenten folgt, dass bei der langsamen Reaktion vom Amalgam mit Acetylaceton eine Entwicklung von Wasserstoff an der Elektrode und eine Abscheidung von dreiwertigem Aluminiumsalz in der Lösung auftritt. Die Totalreaktion ist also:

$$2\,Al(Hg) + 6\,CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,Al(CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3)_3 + 3\,H_2\nearrow + (Hg),$$

so dass das Amalgam oder das Lösungsmittel ganz umgesetzt wird.

Die gebrauchte „Messflüssigkeit" enthalt die verschiedenen Ionen in einem konstanten Verhältnis, das sich durch weitere Einwirkung nicht mehr ändern kann, wie es auch bei den Potential- und Leitfähigkeitsmessungen gefunden wurde[1]).

Das Potential einer Platinelektrode in der Messflüssigkeit wird durch die Konzentrationen der beiden Ionengattungen bestimmt. Eine unangreifbare Elektrode gibt in einer Mischung von zwei Ionen mit verschiedener Wertigkeit das folgende Potential:

$$E = -\frac{0{\cdot}058}{3-x}\log k\cdot\left(\frac{Al^{x+}}{Al^{+++}}\right) (x = 1 \text{ oder } x = 2).$$

Es ist schwieriger anzugeben, welches Potential für dieselbe Platinelektrode im reinen Acetylaceton und in der gesättigten Aluminiumacetylacetonatlösung gemessen wird. Der erste Fall ist zu vergleichen mit der Messung eines Metallpotentials in einer reinen Flüssigkeit; z. B. wenn ein edles Metall wie *Cu* oder *Au* in reines, luftfreies Wasser getaucht wird. Im Anfang wird ein Potential gemessen, das viel positiver ist als das Potential des Dreiphasengleichgewichts,

---

[1]) Die Messflüssigkeit ist sehr beständig. In Monaten ist keine Änderung wahrzunehmen. Ebensowenig erfährt sie eine Zerlegung, wenn die Flüssigkeit während 3 Stunden bei 100° erhitzt worden ist. Eine gesättigte Lösung des dreiwertigen Aluminiumacetylacetonats ist nicht — auch nicht durch Erhitzung — in die Messflüssigkeit umzuwandeln. Es ist selbstverständlich, denn nach der gemachten Annahme käme dies mit einer Reduktion der dreiwertigen Ionen überein. Eine solche Umwandlung ist aus sich selbst nicht zu erwarten.

Fredenhagen hat gefunden (Z. anorg. Ch. **29**, 396. 1902), dass eine mit Wasserstoff beladene Platinelektrode eine teilweise Reduktion einer Ferri-Salzlösung verursacht.

Metall — Wasserstoff von einer Atmosphäre — Flüssigkeit, welches sich am Ende einstellt[1]).

Abhängig vom Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit und des Metalls wird dieses Potential schneller oder langsamer erreicht. Auch im Acetylaceton wird der Sauerstoffgehalt eine bedeutende Rolle spielen beim Erreichen des Endpotentials, das von der Wasserstoffionenkonzentration der Flüssigkeit bestimmt wird. Es ist also nicht leicht anzugeben, welcher Wert einer Potentialmessung in einer reinen Flüssigkeit zuzuschreiben ist. Bei dieser Beurteilung ist es wichtig, ob man in verschiedenen Versuchen übereinstimmende Werte erhält.

In der gesättigten Aluminiumsalzlösung wird wahrscheinlich ein Potential gemessen, das mit einem Übergang eines Ions mit bestimmter Ladung in ein Ion desselben Metalls, aber mit anderer Ladung, übereinstimmt. An einer Platinoberfläche findet in einer Lösung, die Chromoionen enthält, eine teilweise Oxydation dieser Ionen zu Chromiionen statt. Man bekommt ein Gleichgewicht $Cr^{++} \leftrightarrows Cr^{+++} + \Theta$[2]), während ebenfalls das Gleichgewicht $2H^+ + 2\Theta \leftrightarrows 2H \leftrightarrows H_2$ an der Metalloberfläche besteht. Das Potential einer Platinelektrode ist durch den Quotienten $\left(\frac{Cr^{++}}{Cr^{+++}}\right)$ festgelegt. Wird eine Platinelektrode in eine Lösung des dreiwertigen Aluminiumsalzes in Acetylaceton gehängt, dann liegt es nahe anzunehmen, dass sich an der Oberfläche des Metalls das Gleichgewicht: $Al^{+++} \rightleftarrows Al^{x+} + (3-x)\Theta$ einstellt[3]), wobei das Potential von dem Quotienten $\left(\frac{Al^{x+}}{Al^{+++}}\right)$ bestimmt wird[4]).

Ein Unterschied der Platinpotentiale in den drei genannten Flüssigkeiten ist nach der gemachten Annahme zu erwarten. In der Tat haben die Messungen einen dergleichen Effekt erkennen lassen. Die Messungen wurden so ausgeführt, dass dieselbe Platinelektrode nacheinander in Acetylaceton (zweimal), gesättigter Aluminiumsalzlösung (zweimal), Messflüssigkeit (dreimal) und dann wieder zweimal

---

[1]) Für ein edles Metall (*Cu*, *Au*) liegt dieses Dreiphasengleichgewicht bei ungefähr —0·692 Volt gegen die 1 norm. Kalomelelektrode. Vgl. A. SMITS, H. GERDING und Frl. R. KROON, Rec. Trav. chim. **44**, 638 bis 642. 1925. [2]) FREDENHAGEN, loc. cit. N. BOUMAN, Diss. Amsterdam 1923. [3]) R. ABEGG und J. NEUSTADT haben gezeigt, dass an einer Platinelektrode in ferro- und ferrihaltigen Lösungen in Pyridin Potentiale gemessen werden, die durch die Quotienten der Konzentrationen der verschiedenen Ionen angegeben werden. [4]) Auch hat man $2H^+ + 2\Theta \rightleftarrows 2H \rightleftarrows H_2$, so dass an der Oberfläche anwesender Wasserstoff einen Einfluss auf das Potential ausüben kann.

in der gesättigten Lösung des dreiwertigen Salzes gemessen wurde. Das Potential hat im allgemeinen in weniger als 1 Stunde einen Endwert erreicht. Es wurde gefunden[1]):

a) Acetylaceton $+0{\cdot}228$, $+0{\cdot}225$.

b) Gesättigte *Al*-Salzlösung $+0{\cdot}179$; $0{\cdot}180$; $0{\cdot}177$; $0{\cdot}178$.

c) Messflüssigkeit $+0{\cdot}150$; $\pm 0{\cdot}147$.

Im Zusammenhang mit dem schon Bemerkten über die Reproduzierbarkeit der Messungen und die Bedeutung der Potentiale ist aus diesen Resultaten zu folgern, dass sie im gewissen Sinne eine Stütze bilden für die Annahme, dass in der sogenannten Messflüssigkeit zwei Aluminiumionen mit verschiedener Ladung anwesend sind.

4. Die Potentiale des Aluminiums und der Amalgame in den verschiedenen Flüssigkeiten.

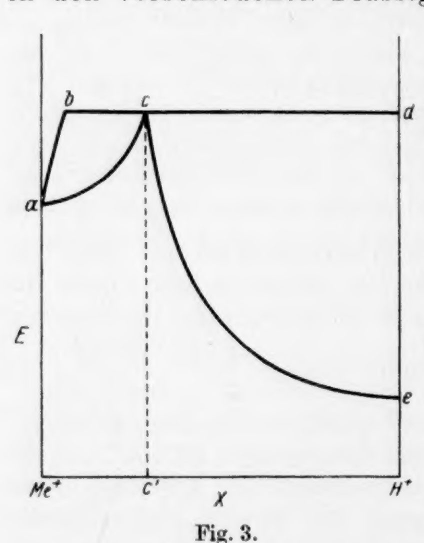


Fig. 3.

Es ist angenommen worden, dass in der sogenannten Messflüssigkeit neben dreiwertigen Aluminiumionen auch Ionen mit einer kleineren Ladung anwesend sind. Befindet sich in dieser Flüssigkeit eine Amalgam- (oder Aluminium-) Elektrode, dann sind, wenn an der Elektrode Gleichgewicht herrscht, die Potentiale Al/Al^{x+}, Al/Al^{+++}, Al^{x+}/Al^{+++} und H_2/H^+ einander gleich[2]). Ist das Metall eine angreifbare Elektrode, wie es hier der Fall ist, dann wird ein Vorgang an der Eletrodenoberfläche stattfinden, der in einem Übergang der Ionen mit kleinster Ladung in die mit grösserer Ladung oder umgekehrt besteht. Die Konzentration der Wasserstoffionen wird dabei einen wichtigen Einfluss haben. Dies sieht man am einfachsten aus der folgenden $E-x$-Figur (Fig. 3), worin ein Metall, das nur einwertige Ionen gibt, betrachtet ist.

[1]) Die Potentiale sind berechnet gegen 1 norm. Kalomelelektrode unter Vernachlässigung von Diffusionspotentialen. Für ausführlichere Tabellen siehe H. GERDING, loc. cit., S. 61 bis 62. [2]) Nach A. SMITS (Die Theorie der Allotropie) hat man in diesem Metall, worin freie Elektronen angenommen werden, die folgenden Gleichgewichte: $Me \rightleftarrows Me^{+} + \Theta$, $Me \rightleftarrows Me^{++} + 2\Theta$, $Me^{+} \rightleftarrows Me^{++} + \Theta$.

a ist das Normalpotential des Metalls, *e* dasjenige des Wasserstoffs. *b* ist die feste Metallphase (etwas Wasserstoff enthaltend) und *d* die Gasphase. *b* und *d* koexistieren mit der Flüssigkeit *c* (Zusammensetzung c').

Ist die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung grösser als diejenige, die mit der Konzentration c' des Dreiphasengleichgewichts übereinstimmt, so wird an dem Metall eine Wasserstoffentwicklung stattfinden. Dieser Fall tritt offenbar ein bei einer Amalgamelektrode, die sich in der Messflüssigkeit befindet.

Vergleichen wir die Potentiale von Amalgamen verschiedener Zusammensetzung untereinander, dann sieht man, dass ein Amalgam mit 0·3% *Hg*, bei demselben Vorgang an der Elektrode, ein negativeres Potential gibt als ein Amalgam mit 0·8% oder 0·2% *Hg*. Der Unterschied der gemessenen Potentiale ist also einem Unterschied der Änderung der freien Energie beim Übergang eines Aluminiumions aus den verschiedenen Amalgamen nach der Flüssigkeit zuzuschreiben. Der Übergang eines selben Ions findet bei einem Amalgam mit 0·3% *Hg* leichter statt als bei einem höherprozentigen Amalgam[1]). Eine Elektrode aus reinem Aluminium gibt in derselben Messflüssigkeit keine Wasserstoffentwicklung[2]). Die verschiedenen Potentiale (Al/Al^{x+}; Al/Al^{+++}, Al^{x+}/Al^{+++}, H_2/H^+) sind einander also gleich. Das gewöhnliche Aluminium ist edler als eine Legierung des Metalls mit Quecksilber[3]).

Das Potential eines Amalgams in Acetylaceton wird langsam negativer[4]). Dies kann durch die Zunahme des Quotienten Al^{x+}/Al^{+++} oder (und) durch den an der Metalloberfläche abgeschiedenen Wasserstoff verursacht sein. Wasserstoff kann ein Metallpotential negativer machen. Bei dem Studium des lichtelektrischen Effektes an Metallen hat man in mehreren Fällen wahrgenommen, dass der Wasserstoff, der in oder an einer Metalloberfläche anwesend ist, einen starken Einfluss auf die Erscheinungen der glühelektrischen und lichtelektrischen Emission ausübt[5]). Dabei wird eine Zunahme dieser Emission konstatiert

---

[1]) Das „theoretische“ Aluminium (Punkt *a* der Fig. 1) ist also am meisten unedel (Übergang des Ions findet am leichtesten statt). [2]) Auch die Lösung ändert sich nicht. [3]) Es ist wichtig, den Nachdruck auf den experimentellen Befund zu legen, dass das Potential sich in einer Lösung schnell einstellt. Langsame Potentialänderungen sind einer chemischen Änderung der Flüssigkeit zuzuschreiben, wie von den Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurde. [4]) Vgl. Tabellen 5 und 6. [5]) Siehe die Literatur in: H. Gerding, Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums usw. Erscheint in Z. physikal. Ch. (B).

für Platin und andere edle Metalle, ja sogar für Metalle die selbst sehr unedel sind, z. B. die Alkalimetalle. Der Wasserstoff verursacht eine Abnahme der Austrittsarbeit eines Elektrons aus dem Metall. Im allgemeinen hat sich dabei herausgestellt, dass ausser der Quantität des an der Oberfläche anwesenden Wasserstoffs, besonders der Zustand, worin dieser Wasserstoff sich befindet, von grossem Einfluss auf die Austrittsarbeit des Elektrons ist. Molekularer, gasförmiger Wasserstoff hat einen kleinen Einfluss, besonders bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen hat eine elektrische Entladung in diesem Gas (Ionenbildung) eine starke Zunahme der Aktivität zur Folge[1]). Das Potential einer Metalloberfläche ist aus demselben Grund negativer, wenn sich „aktiver" Wasserstoff an der Oberfläche befindet, als in dem Fall, dass man mit einer reinen Oberfläche zu tun hat[2]).

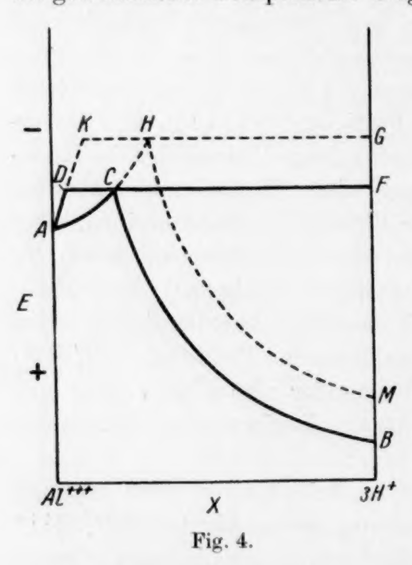


Fig. 4.

Mit einer $E-x$-Figur (Fig. 4) kann man die Abhängigkeit des Metallpotentials von dem Zustand des Wasserstoffs darstellen.

Das Metallpotential (A) ist konstant gedacht, doch für das Wasserstoffpotential sind — abhängig vom Zustand des Wasserstoffs — die Werte B oder M angenommen. (B kann sich beziehen auf gewöhnlichen Wasserstoff, M auf Wasserstoff, der sich im Bildungszustand an der Oberfläche befindet.) Im ersten Falle misst man das Potential des Dreiphasengleichgewichts DCF und im zweiten Falle des Dreiphasengleichgewichts KHG, das bei einem negativeren Wert gelegen ist.

Wird eine Amalgamelektrode in eine Lösung in Acetylaceton getaucht, worin Al^{x+} und Al^{+++}-Ionen anwesend sind, dann bekommt

---

[1]) Vgl. z. B. R. Suhrmann und H. Theissing, Z. Physik **52**, 453 bis 463. 1928. R. Fleischer, Physikal. Z. **30**, 320 bis 322. 1929. R. Fleischer und H. Teichmann, Z. Physik **61**, 227 bis 233. 1930. [2]) Sauerstoff (Luft) verursacht eine Vergrösserung der Austrittsarbeit eines Elektrons aus einem Metall. Vgl. z. B. H. Gerding, loc. cit. Hieraus folgt, dass Sauerstoff ein Edlerwerden eines Potentials verursacht, wie aus einem einfachen Kreisprozess abzuleiten ist.

man eine Wasserstoffabscheidung an der Oberfläche des Amalgams. Dabei verläuft die Reaktion $Al^{x+} + (3-x)H^{+} \rightarrow Al^{+++} + (3-x)H$. Je grösser der Quotient Al^{x+}/Al^{+++} ist, desto stärker wird diese Reaktion verlaufen, und der Zustand des Wasserstoffs im Bildungszustand wird dabei beeinflusst. Ein negativeres Potential ist davon das Resultat.

Kapitel 3.

Potentialmessungen von Aluminium und Aluminiumamalgame in nichtwässerigen Lösungen.

Es ist wichtig, ob auch in anderen Lösungsmitteln Erscheinungen gefunden sind, die mit den beschriebenen übereinstimmen. Man hat Potentialmessungen von Aluminium und Aluminiumamalgame in einigen nichtwässerigen Lösungsmitteln ausgeführt, wovon die Resultate sich folgendermassen zusammenfassen lassen.

a) In einer $^{1}/_{10}$ norm. Lösung von NaJ in Pyridin sind Amalgame ungefähr 250 Millivolt negativer als Aluminium[1]).

b) Aluminium und Amalgame haben dasselbe Potential in einer geschmolzenen Mischung von $AlBr_3$ mit KBr (100°)[2]).

c) Dasselbe ist nach Dadieu der Fall in einer Lösung von $AlBr_3$ in Äthylbromid[3]). H. E. Patten hat aber gefunden, dass das Aluminiumpotential sich in dieser Lösung schnell ändert[4]).

d) Ein flüssiges Amalgam mit 2% Al ist in einer Lösung von $AlBr_3$ in Pyridin 300 Millivolt negativer als unter der Lösung geschabtes und 400 Millivolt negativer als an der Luft geschabtes Aluminium (R. Müller)[5]).

e) Die Potentiale sind in einer eutektischen Mischung des $AlBr_3$ mit Pyridin gleichgross (R. Müller)[6]).

f) In einer Lösung von $AlCl_3$ in C_2H_5OH sind Amalgame verschiedener Zusammensetzung 800 Millivolt negativer als Al[7]).

---

1) R. Kremann und R. Müller, Z. Metallk. **12**, 301. 1920. Das aluminiumreichste gemessene Amalgam enthielt 64·07% *Al*. 2) A. Dadieu, Monatsh. Ch. **47**, 497 bis 510. 1926. Sitzgsber. Wien (2b) **135**, 471 bis 484. 1926. R. Müller, Z. Elektrochem. **35**, 240 bis 249. 1929. 3) Dadieu, loc. cit. 4) H. E. Patten, J. physical Chem. **8**, 548 bis 565. 1904. 5) R. Müller, Z. anorg. Ch. **156**, 56 bis 72. 1926. 6) R. Müller, Z. Elektrochem. **35**, 240 bis 249. 1929. Die festen Amalgame werden in einer Weise bereitet die sehr analog derjenigen ist, die A. Smits und H. Gerding (Z. Elektrochem. **31**, 304. 1925) beschrieben haben. 7) C. J. de Gruyter, Diss. Amsterdam 1925, S. 13.

g) In Acetylacetonlösungen sind die Amalgampotentiale bedeutend negativer als das Potential des Aluminiums[1][2]).

Man sieht hieraus, dass in den unter a), d), f) und g) vermeldeten Untersuchungen negativere Potentiale für Amalgame gefunden sind. Aus den Messungen a), d) und f) ist das vollständige $E-x$-Diagramm des Systems Aluminium—Quecksilber aber gar nicht abzuleiten[3]). Aus den Messungen von A. Dadieu und von R. Müller (b, c, e) in $AlBr_3$—KBr; $AlBr_3$ in Pyridin und in einer geschmolzenen Mischung von $AlBr_3$ in Pyridin, würde die Gleichheit der Aluminium- und Amalgampotentiale folgen. Aber gegen diese Messungen sind einige Einwände zu erheben.

a) Dadieus Messungen beziehen sich auf amalgamiertes Aluminium mit einer unbekannten Zusammensetzung, und die Elektroden sind bei der Bereitung mit einer wässerigen Sublimatlösung in Berührung gewesen.

b) Die Bestimmungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach nur kurze Zeit fortgesetzt[4]). Solche Messungen können zu fehlerhaften Schlüssen führen, wie sich bei den Versuchen in Acetylaceton deutlich zeigt. Wichtig ist in dieser Hinsicht, dass Patten findet[5]), dass das Potential des Aluminiums in einer 26·8%igen Lösung von Aluminiumbromid in Äthylbromid sich in kurzer Zeit 400 Millivolt ändert, während Dadieu darüber nichts angibt.

Wenn wir einen Augenblick annehmen, dass Aluminium und Amalgame in einer geschmolzenen Mischung von $AlBr_3$ mit KBr oder in einer Mischung des $AlBr_3$ mit Pyridin gleiche Potentiale besitzen, dann ist dies an sich selbst keine aussergewöhnliche Tatsache, da ja auch in wässerigen Lösungen von Aluminiumsalzen bei höheren Säure- oder Alkalikonzentrationen[6]), beinahe gleiche Potentiale für Aluminium und seine Quecksilberlegierungen gefunden sind[7]). Mit anderen Worten, es ist möglich, dass das Aluminium durch die höheren Temperaturen der Messflüssigkeiten und durch die in diesen Flüssig-

[1]) H. Gerding, loc. cit. [2]) J. Heyrovsky (J. chem. Soc. London **117**, 27 bis 36. 1920) gibt an, dass Aluminium passiv ist in trocknem Äther, Aceton und Piperidin. [3]) In den unter a) genannten Messungen sind die Amalgame nicht in einer Aluminiumionen enthaltenden Lösung gemessen, so dass schwierig anzugeben ist, welche Ionen hier potentialbestimmend sind. — In die unter d) genannten Untersuchungen sind wahrscheinlich keine Endwerte bestimmt, da die Messungen nur während 1 Minute fortgesetzt sind. [4]) Genaue Zeitangaben fehlen meistens. [5]) H. E. Patten, loc. cit. [6]) A. Smits, Z. Elektrochem. **30**, 423. 1924. [7]) Die Elektroden werden in diesen Lösungen stark angegriffen.

keiten anwesenden Bromionen, in einen „aktivierten“ Zustand übergegangen ist. Diese Möglichkeit ist nicht auszuschliessen, wenigstens nicht für eine Lösung von $AlBr_3$ in Äthylbromid, da PATTEN ein starkes Angreifen des Aluminiums wahrnimmt und DADIEU dasselbe findet für das aus dieser Lösung elektrolytisch abgeschiedene Metall[1]).

A. DADIEU hat auch eine Abscheidung des Aluminiums verwirklicht aus der Lösung des $AlBr_3$ in Äthylbromid und aus geschmolzenem $AlBr_3-KBr$; aus beide Lösungen sowohl an einer Platin- als an einer Quecksilberkathode[2]). A. DADIEU hat nun gefunden, dass das Abscheidungspotential[3]) des Aluminiums aus Al^{+++}-Ionen in einer Mischung von $AlBr_3$ mit KBr übereinstimmt mit dem Potential des Aluminiums in derselben Flüssigkeit. Das ist thermodynamisch auch notwendig, wenn das statische Potential mit einem Übergang von dreiwertigen Aluminiumionen von dem Metall in die Flüssigkeit übereinstimmt. Das merkwürdige ist nun, dass die Abscheidung des Aluminiums an einer Platinkathode mit dem stromlosen Potential übereinstimmt, während die Abscheidung an Quecksilber eine Überspannung von 0·6 Volt fordert[4]). Dasselbe ist der Fall bei der Elektrolyse einer Aluminiumbromidlösung in C_2H_5Br. Es liegt nahe anzunehmen, dass dies einer Aluminiumamalgambildung zuzuschreiben ist. Aber dann würde hieraus folgen, dass das Ruhepotential des Amalgams auch negativer ist als dasjenige des Aluminiums, was den Messungen DADIEUs widerspricht.

Das Verhalten des Aluminiums und der Amalgame ist also in den genannten nichtwässerigen Lösungsmitteln noch nicht immer in allen Hinsichten mit genügender Sicherheit und Genauigkeit bekannt.

Weitere Experimente werden noch in vielen Fällen die endgültige Entscheidung bringen müssen.

---

[1]) Das Potential des Aluminiums ändert sich nach PATTEN nicht in der Weise mit der Konzentration der Aluminiumionen, wie aus der NERNSTschen Formel zu erwarten ist. Es ist also unsicher, ob eine reversible Potentialeinstellung zwischen der Aluminiumelektrode und den Aluminiumionen der Lösung stattfindet. [2]) Ein Metall ist aus einer Wasserstoffionen enthaltenden Lösung nur dann abzuscheiden, wenn die Zusammensetzung der Lösung an der linken Seite des Punktes c' (Fig. 2) des Dreiphasengleichgewichts bcd gelegen ist. Ein unedles Metall wie Aluminium ist also nur abzuscheiden aus einer Lösung, die sehr wenig Wasserstoffionen enthält. Experimentell trifft dies vollkommen zu. Vgl. dazu H. GERDING, Dissertation. [3]) Berechnet aus der Zersetzungsspannung und das Potential des Broms. [4]) Nur bei der sogenannten „Heruntermessung“, die schwierig und wenig genau ist, findet man dasselbe Abscheidungspotential wie an einer Platinkathode.

Kapitel 4.

Besprechung einiger Theorien.

Das Aluminium ist in der verwendeten Messflüssigkeit (Acetylacetonlösung) erheblich positiver als bei den verschiedenen Aluminium—Quecksilberlegierungen (Tabelle 1).

Welcher Ursache soll dieser Unterschied zugeschrieben werden?

In dem allgemeinen Fall der Passivität haben wir in der Hauptsache mit zwei Erklärungen der Potentialunterschiede zwischen aktivem und passivem Metall zu tun. Die eine Theorie nimmt an, dass das passive Metall unedles Metall ist, das mit einer ununterbrochenen Oxydhaut oder mit einer anderen unlöslichen Schicht bedeckt ist, was eine Änderung des Potentials gegen das aktive Metall mit sich bringt. Die andere Haupttheorie behauptet, dass der Potentialunterschied einer Änderung des Metalls selbst zuzuschreiben ist[1]).

Auch auf den Fall der „Passivität" des Aluminiums ist die Oxydhauttheorie angewandt worden[2]). Der Unterschied zwischen Aluminium und Amalgame wird dabei der Anwesenheit einer Oxydschicht auf dem Aluminium zugeschrieben, die bei den Amalgamen, die doch stark oxydierbar sind, nicht an der Metalloberfläche haften würde.

J. N. Stranski und Z. C. Mutaftschiew[3]) nehmen an, dass das Oxyd wegen der vermutlichen Übereinstimmung seines Gitters mit dem des Aluminiums an dem reinen Metall haftet, während dies bei einem Amalgam als Folge der geänderten Gitterabmessungen nicht möglich ist. Experimentelle Angaben zur Prüfung dieser Annahme fehlen noch[4]), aber es bleibt doch eine sonderbare Tatsache, dass nur die Aluminium—Quecksilberlegierungen unedle Eigenschaften zeigen. Denn bei anderen Legierungen des Aluminiums werden die Abmessungen des Kristallgitters sich wahrscheinlicherweise auch von denjenigen des Aluminiums unterscheiden.

Untersuchung der lichtelektrischen Eigenschaften des Aluminiums und der Amalgame hat zu dem Resultat geführt, dass das Aluminium in der Tat mit einer adsorbierten Luft(Sauerstoff?)-Schicht bedeckt ist. Aber dasselbe gilt für ein Amalgam, ungeachtet der Ausblühung des

---

[1]) Siehe E. Baars, Handb. d. Physik, Bd. 13, Kap. 14. H. Gerding und A. Karssen, Z. Elektrochem. **31**, 135. 1925. L. Tronstad, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 241 bis 281. 1925. [2]) A. Dadieu, Ber. Wien. Akad. (2b) **135**, 471 bis 484. 1926. R. Müller, Z. Elektrochem. **35**, 240 bis 249. 1929. [3]) J. N. Stranski und Z. C. Mutaftschiew, Z. Elektrochem. **35**, 393 bis 395. 1929. [4]) Die Kristallstruktur und die Gitterabstände der Aluminiumamalgame sind nicht bekannt.

Oxyds in diesem Falle[1]). Dessenungeachtet geben die Amalgame in derselben Lösung und unter denselben Umständen Potentiale, die erheblich negativer sind als die des Aluminiums[2]).

Weiter kann man sich fragen, welche Deckschichten das Aluminium in Acetylaceton, Alkohol und Pyridin (vgl. Kapitel 3) passiv machen können (denn Schaben hat keine bleibenden Potentialänderungen zur Folge).

Der Potentialverlauf eines Amalgams oder des Aluminiums in acetylacetonhaltigen Lösungen zeigt, dass in beiden Fällen ein Metallpotential gemessen wird (Kapitel 2, Abs. 4). Das Potential des Aluminiums ist auch viel negativer als dasjenige einer unangreifbaren (Platin) Elektrode. Die Tatsache, dass Sauerstoff gar keinen Einfluss auf diese Potentialänderung ausübt, spricht ebenso gegen die Oxydhauttheorie.

Eine weitere Schwierigkeit der Deckschichttheorie liegt in dem experimentellen Ergebnis, dass das Potential der Amalgamelektroden mit 0 bis 0·25 Atomproz. Quecksilber regelmässig mit der Quecksilberkonzentration ansteigt (Tabelle 1, Fig. 1). Bedeutet dies, dass ein dergleiches Amalgam (mit z. B. 0·2% *Hg*) teilweise durch eine Deckschicht abgeschlossen ist und dass die Bedeckung also mit dem Gehalt der Aluminium–Quecksilberlegierung variiert? Aber das Potential, das man in anderen Fällen bei teilweiser Bedeckung misst, stimmt beinahe mit dem des unedlen Teiles überein. Und eine teilweise Bedeckung wäre ja ausserdem eine Annahme, wofür kein Grund da ist[3]).

W. J. Müller hat eine Theorie gegeben, die auch als Oxydhauttheorie zu betrachten ist[4]). Er nimmt an, dass das an sich selbst unedle Aluminium mit einer porösen Schicht eines Oxyds bedeckt ist, wobei die Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind. Die Oxydschicht[5]),

---

[1]) H. Gerding, Lichtelektrische Untersuchungen an *Al* und Amalgame. Erscheint in Z. physikal. Ch. (B). [2]) Das gewöhnliche Kupfer, das nach den Untersuchungen von U. R. Evans (J. chem. Soc. London 1929, 93 bis 110) mit einer Oxydschicht bekleidet ist, gibt in wässerigen Lösungen keine eigentlichen Passivitätserscheinungen. [3]) Auch für wässerige Lösungen sind Einwürfe gegen die Oxydhauttheorie zu machen. In einer wässerigen $^1/_{10}$ norm. $AlCl_3$-Lösung wird das Aluminiumpotential in schwach alkalischen Lösungen, worin Aluminiumhydroxyd als ein Niederschlag anwesend ist, bei einer kleinen Änderung der Wasserstoffionenkonzentration viel negativer, obwohl der Niederschlag bleibt (vgl. A. Smits, Z. Elektrochem. **30**, 430. 1924; C. J. de Gruyter, Diss. Amsterdam 1925). [4]) W. J. Müller, Ber. Wien. Akad. Abt. 2, **138**, 221. 1929. Monatsh. Ch. **52**, 1. 1929. [5]) Diese hat das Potential einer unangreifbaren Elektrode.

das unbedeckte Metall und die Flüssigkeit der Poren bilden eine galvanische Zelle, die einen Strom liefert, der in der Flüssigkeit von dem Aluminium (Anode) nach der Oxydschicht (Kathode) geht. Dieser Lokalstrom verursacht eine Potentialabnahme in der Flüssigkeit der Poren. Diese dem Metallpotential entgegenwirkende EMK bestimmt den Betrag, womit das gemessene Potential gegen das wirkliche Potential der Aluminiumelektrode zurückbleibt (positiver ist).

Gegen diese Vorstellung ist das Folgende hervorzuheben[1]):

a) Die Einwände gegen die Oxydhauttheorie gelten auch für diese Theorie.

b) Es ist eine notwendige Annahme dieser Theorie, dass die Oberfläche des Metalls nur teilweise mit Oxyd bedeckt ist. Eine experimentelle Prüfung dieser Annahme ist noch nicht gegeben. Die Abmessungen der Poren sind gar nicht bekannt und entziehen sich der Messung, so dass keine Berechnung des Gegenpotentials stattfinden kann.

c) Die Abmessungen der Poren haben einen grossen Einfluss auf die angenommene Verschiebung des Potentials. Es ist nicht leicht einzusehen, dass man immer gut reproduzierbare Potentiale bekommt.

d) Eine Aluminiumoberfläche, die nur an einzelnen Stellen frei und übrigens mit einer Schicht eines Oxyds bedeckt ist, gibt nur im ersten Augenblick des Eintauchens einen Lokalstrom. Die Richtung des Stromes ist derart, dass der Ionentransport nach einem Ausgleich der Potentialunterschiede strebt, so dass der Lokalstrom in kurzer Zeit auf einen kleinen Wert herabgedrückt wird. Ausserdem ist ein Lokalstrom nach der Thermodynamik nur möglich, wenn ein Vorgang an der Elektrode stattfindet. Die Änderung der freien Energie, mit diesem Vorgang verbunden, liefert den Lokalstrom. Aber an einer passiven Aluminiumelektrode ist keine Wasserstoffentwicklung wahr zu nehmen, während doch der Vorgang:

$$2\,Al + 6\,HOH \rightarrow 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2$$ [2]),

wahrscheinlicherweise als Energiequelle des Lokalstroms anzunehmen ist.

Auch R. Müller[3]) gibt ein Bild des Passivierungsvorgangs, dass sich der Oxydhauttheorie nahe anschliesst[4]). Das aus Aluminium und

---

[1]) Vgl. A. Smits, Z. Elektrochem. **30**, 20 bis 25 und 371 bis 375. 1930. W. J. Müller, Z. Elektrochem. **30**, 365 bis 371. 1930. [2]) Also das in Lösunggehen des Aluminiums unter Wasserstoffentwicklung. [3]) R. Müller, Z. Elektrochem. **35**, 248. 1929. [4]) Siehe auch W. Kistiakowsky, Z. physikal. Ch. **70**, 206. 1910 und dazu R. Ph. Beck, Rec. Trav. chim. **41**, 360. 1922. J. Heyrovsky, J. chem. Soc. London **117**, 27 bis 36. 1920.

Wasser gebildete Aluminiumhydroxyd spielt eine wichtige Rolle. Nach A. SMITS[1]) wird die Passivität des Aluminiums von einer Spur Aluminiumoxyd verursacht. Das Aluminiumoxyd, dass auch in dem reinsten Aluminium anwesend ist, verursacht nach SMITS eine Verzögerung der Einstellung des inneren Gleichgewichts $Me \rightleftarrows Me^{\nu +} + \nu \Theta$ in der Metall(Aluminium)-Phase, also eine Verzögerung der Abspaltung der Valenzelektronen des Aluminiums. Wenn das Aluminium mit Quecksilber legiert wird, würde die Verzögerung in der Gleichgewichtseinstellung unter dem Einfluss der Quecksilberatome aufgehoben werden. Diese Theorie ist im Wesen also eine Metallpassivitätstheorie, wobei das Aluminiumoxyd jedoch eine wichtige Rolle spielt.

Nach meiner Meinung sind die Potentialunterschiede zwischen Aluminium und Aluminium—Quecksilberlegierungen in der Hauptsache einem Unterschied in der metallischen Struktur des Aluminiums und der Amalgame zuzuschreiben[2]), wobei die Grösse des Potentialunterschiedes vom sich entwickelnden Wasserstoff beeinflusst wird (Kapitel 2, Abs. 4). Der genannte Unterschied folgt noch aus lichtelektrischen Messungen an im Vakuum geschabten Oberflächen, wobei sich herausstellte, dass die reine Oberfläche eines Amalgams mit 0·26% Quecksilber eine stärkere Elektronenemission gibt als eine Oberfläche des reinen Aluminiums. Auch die Grenzwellenlänge ist im ersten Falle weiter nach dem Rot verschoben[3]). Welche Vorstellung soll man sich von dem Unterschied machen? Im Zusammenhang mit der Unvollkommenheit der Elektronentheorien der Metalle ist dies schwierig anzugeben[4]). Nimmt man an, dass die Valenzelektronen im Metall zum Teil frei sind, so liegt es am nächsten, dass der Dissoziationsgrad des Gleichgewichts: Metall $\rightleftarrows$ Metallion + Elektron in einem Amalgam grösser ist (stärkere Dissoziation), als im reinen Aluminium. Bei gebundenen Elektronen kann man nur sagen, dass die Abtrennungsarbeit des Elektrons aus einem Amalgam etwas kleiner ist als beim Aluminium. Ein negativeres Potential für ein Amalgam ist die wahrscheinliche Folge davon, wie aus einem Kreisprozess abzuleiten ist.

---

[1]) A. SMITS, Z. Elektrochem. **36**, 20 bis 25. 1930. Die Theorie der Allotropie, 1921. [2]) Vgl. A. SMITS, Die Theorie der Allotropie. [3]) H. GERDING, loc. cit. [4]) Handb. d. Physik **13**, 64ff. 1928. A. SOMMERFELD, Naturw. **15**, 825. 1927. Z. Physik **47**, 1. 1928. W. J. DE HAAS, J. Physique Rad. **9**, 265 bis 277. 1928.

Kapitel 5.

Das Normalpotential des Aluminiums in Wasser.

Abgesehen von den in der Einleitung besprochenen Untersuchungen an Aluminium und Amalgamen sind später noch viele elektrochemische Messungen ausgeführt[1]), einerseits zum Vergleich der Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen mit Quecksilber, andererseits zur Bestimmung des Normalpotentials des Aluminiums. Im allgemeinen wird stets angenommen, dass die unedlen Potentiale der Amalgame besser mit den wirklichen Eigenschaften des Aluminiums (chemische Reaktivität usw.) übereinstimmen, als die in den meisten Fällen viel unedleren Potentiale des Aluminiums selbst.

Nach J. Heyrovsky[2]) ist das Potential eines Zweiphasenamalgams in einer 1 norm. Aluminiumchloridlösung $-1{\cdot}337$ (E_H). In einer Aluminiumsulfatlösung beträgt dieser Wert nach de Gruyter[2]) $-1{\cdot}304$ Volt.

Bei der Untersuchung des binären Systems Aluminium—Quecksilber in Acetylaceton ist gefunden worden, dass der Unterschied des Potentials eines Zweiphasenamalgams und des „theoretischen" Aluminiums 130 Millivolt beträgt, wobei das Aluminium negativer ist[3]). Dieser Unterschied ist einem Unterschied der freien Energie des vollkommen aktivierten Aluminiums und des Aluminiumamalgams zuzuschreiben und ist von der Lösung, worin die Metalle gemessen werden, unabhängig.

Das Normalpotential dieses nicht realisierbaren Aluminiums ist $-1{\cdot}337-0{\cdot}13=-1{\cdot}47$ in einer 1 norm. Aluminiumchloridlösung und

---

[1]) Streintz, Ber. Wien. Akad. **77**, 410. 1878. Wright und Thompson, Phil. Mag. **17**, 288. 1884. **19**, 102 und 197. 1885. B. Neumann, Z. physikal. Ch. **14**, 193 bis 230. 1894. Wilsmore, Z. physikal. Ch. **35**, 291 bis 332. 1900. W. R. Mott, Diss. Wisconsin 1903, „Electrolytic Deposition of *Al*". Ch. M. v. Deventer, Chem. Weekbl. **4**, 625 bis 630. 1907. Ch. M. v. Deventer und H. v. Lummel, Chem. Weekbl. **4**, 771. 1907. A. Smits und A. H. W. Aten, Versl. Akad. Amsterdam **22**, 1333 bis 1350. 1914. A. Smits, Die Theorie der Allotropie. L. Kahlenberg und J. A. Montgomery, Trans. Am. electrochem. Soc. **36**, 277 bis 288. 1919. R. Kremann und R. Müller, Z. Metallk. **12**, 289. 1920. J. Heyrovsky, J. chem. Soc. London **117**, 27 bis 36. 1920. R. Müller und Hölzl, Z. anorg. Ch. **121**, 103 bis 109. 1922. W. D. Treadwell und H. Stern, Helv. chim. Acta **7**, 627. 1924. H. Stern, Studie über das elektromotorische Verhalten des Aluminiums. C. J. de Gruyter, Rec. Trav. chim. **44**, 937 bis 969. 1925. [2]) Siehe die Literaturliste. [3]) Vgl. die $E-x$ Fig. 1 und Tabelle 1.

$-1{\cdot}304-0{\cdot}13=-1{\cdot}43$ in einer 1 norm. Aluminiumsulfatlösung[1]. Mit diesen Potentialwerten ist das Aluminium in der Spannungsreihe zwischen den Metallen Magnesium und Mangan gelegen, wie aus nachstehender Tabelle zu sehen ist:

Mg	$-1{\cdot}55$	Volt (E_H)[2]
Al	$-1{\cdot}43$	„ „
Mn	$-1{\cdot}0$	„ „
Zn	$-0{\cdot}7$	„ „

Das Normalpotential, das man auf Grund dieser Messungen annimmt, ist nicht der Änderung der freien Energie gleichzustellen, die mit einem Übergang von dreiwertigen Aluminiumionen aus dem Metall in die Lösung korrespondiert ($Al_s^{+++} \rightarrow Al_L^{+++}$). Denn bei der Berechnung dieses Potentials wurde von dem Potential eines Amalgams in einer wässerigen Aluminiumsalzlösung ausgegangen. Die Amalgame entwickeln Wasserstoff in dieser Lösung. Wenn die Wasserstoffentwicklung sehr langsam stattfindet, darf man das Potential aus der Änderung der freien Energie des an der Elektrode verlaufenden Vorgangs berechnen. Aber an der Amalgamelektrode vollzieht sich nicht ausschliesslich ein Vorgang, wobei dreiwertige Aluminiumionen von dem Metall nach der Lösung übergehen, doch der Vorgang ist

$$2Al_s^{+++} + 6H_L^{+} \rightarrow 2Al_L^{+++} + 3\overset{\nearrow}{H_2}$$

und bei diesem letzten Vorgang ist die Änderung der freien Energie von der beim Vorgang $Al_s^{+++} \rightarrow Al_L^{+++}$ verschieden. Das Potential wird dadurch negativer gefunden. Leider ist nicht anzugeben, wieviel Millivolt das Potential zu negativ gefunden wird.

Auch wenn es möglich wäre, das Aluminium aus einer wässerigen Aluminiumsalzlösung abzuscheiden, würde aus dieser Abscheidungsspannung nicht das Potential des Übergangs $Al_L^{+++} \rightarrow Al_s^{+++}$ folgen, denn die im Wasser anwesenden Wasserstoffionen spielen auch hier eine Rolle[3]. Das Abscheidungspotential aus wässerigen Lösungen kommt für Gleichgewichtszustände mit dem Potential des Dreiphasen-

---

[1]) Die Sulfatlösung war 1 norm. an Sulfat. Die Konzentration der Ionen war also kleiner oder höchstens gleich 1 norm. Das Potential $-1{\cdot}43$ Volt ist also als ein negativer Höchstwert zu betrachten. [2]) Es ist wahrscheinlich, dass man auch für Magnesium ein etwas negativeres Potential findet, wenn Amalgame des Magnesiums in derselben Weise wie die Amalgame des Aluminiums untersucht werden. [3]) Die oft nur gering ist.

gleichgewichts *bcd* in Fig. 3 (S. 204) überein und ist also etwas negativer als das Potential des reinen Aluminiums.

Das Abscheidungspotential von Aluminium aus geschmolzenen Aluminiumsalzen (worin also keine Wasserstoffionen oder andere positiv geladene Ionen anwesend sind), ist nicht zu vergleichen mit dem Normalpotential in wässerigen Lösungen.

B. Neumann und H. Richter[1]) haben die Zersetzungsspannungen von verschiedenen geschmolzenen Metallhalogeniden zur Aufstellung einer Spannungsreihe für die Metalle bestimmt[2]). Aber diese Reihe ist nicht mit der Reihe derselben Metalle in wässeriger Lösung zu identifizieren, da im letzten Falle die Änderung der freien Energie der „Hydratation" in das experimentell bestimmte Potential mit eingeht. Ein Versuch von W. D. Treadwell und H. Stern[3]), das Normalpotential in Wasser zu berechnen aus der experimentell bekannten Zersetzungsspannung des $AlBr_3$ in $AlBr_3—KBr$ (bei 100°) und der bekannten Energie der Hydratation des Aluminiumbromids zu $AlBr_3 \cdot 6H_2O$ ist nicht richtig, da sie nicht von der Änderung der freien Energie bei dem letztgenannten Vorgang, sondern von der dabei auftretenden Wärmeentwicklung ausgehen[4]).

P. Drossbach[5]) hat den theoretischen Unterschied zwischen Aluminium und Sauerstoff mit Hilfe des Nernstschen Theorems aus der Wärmetönung der Reaktion $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$ berechnet. Der Unterschied beträgt 2·565 Volt und da das Potential des Sauerstoffs 1·235 Volt (E_H), ist das Aluminiumpotential —1·3 Volt. Auch dieses Potential ist nicht mit dem experimentell in wässeriger Lösung gefundenen Wert zu vergleichen, weil in der obenstehenden Berechnung die Hydratation nicht auftritt. Die Berechnung geschieht nämlich mit Hilfe der Reaktion $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$, während für wässerige Lösungen die Reaktion: $4Al + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3$ wahrscheinlicher ist. Doch möchte man aus diesem berechneten Wert ableiten, dass es zulässig ist, das negative Potential des „aktiven" Aluminiums als das wahre Potential des Vorgangs $Al_s^{+++} \rightarrow Al_L^{+++}$ in wässerigen Lösungen zu betrachten.

---

[1]) B. Neumann u. H. Richter, Z. Elektrochem. **31**, 287 bis 304. 1925. [2]) Das Potential des Aluminiums ist —0·86 Volt (aus *Al*-Halogenid). [3]) W. D. Treadwell und H. Stern, Helv. chim. Acta **7**, 627. 1924. [4]) Der berechnete Potentialwert ist —1·63 Volt gegen die 1 norm. H_2-Elektrode und ist viel negativer, als jemals beim Amalgam oder Aluminium gefunden wurde. [5]) P. Drossbach, Z. Elektrochem. **33**, 114 bis 117. 1927.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Normalpotential des vollkommen aktivierten Aluminiums nicht mit grosser Genauigkeit bekannt ist, aber dass es wahrscheinlich nicht viel positiver ist als −1·43 Volt in einer Aluminiumsulfatlösung oder −1·47 Volt in einer Lösung des Aluminiumchlorids.

Zusammenfassung.

1. Das binäre System Aluminium–Quecksilber enthält keine Verbindungen. Ein Gebiet von zwei Phasen (eine flüssige und eine feste Phase) erstreckt sich von 0·8 bis 99·97 Atomproz. Quecksilber.

2. In einer Lösung, die man aus Amalgam und Acetylaceton bekommt, sind die Potentiale der Aluminiumamalgame negativer als das Potential des Aluminiums. Bei zunehmendem Quecksilbergehalt nimmt das Potential bis zu 0·35% *Hg* zu, um bei steigendem Gehalt an Quecksilber wieder abzunehmen bis das Gebiet mit zwei Phasen erreicht ist. In diesem Gebiet ist das Potential konstant. Der Potentialunterschied zwischen einem Amalgam mit zwei Phasen und das extrapolierte Potential des „theoretischen Aluminiums“ beträgt 130 Millivolt.

3. Amalgame mit 0·2% oder mehr Quecksilber geben in der verwendeten Messflüssigkeit eine Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumacetylacetonat. Amalgame mit weniger als 0·2% *Hg* geben eine kleine Wasserstoffentwicklung, die desto geringer ist, je geringer der Quecksilbergehalt ist. Aluminium gibt keine Entwicklung von Wasserstoff und keine Salzbildung.

4. Ein Amalgam mit mehr als 0·2% *Hg* gibt im reinen Acetylaceton im Anfang keine sichtbare Wasserstoffentwicklung und das Potential ist sehr wenig negativ. Doch findet fortwährend eine langsame Einwirkung auf die Flüssigkeit statt, wobei sich in mehreren Stunden eine Verbindung bildet (vgl. Leitfähigkeitsmessungen). Die Wasserstoffentwicklung nimmt zu und das Potential wird stärker negativ. Derselbe Verlauf zeigt sich in einer Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton. In beiden Fällen entsteht dieselbe „Messflüssigkeit“. Wasserstoff und Sauerstoff üben keinen Einfluss auf diesen Verlauf aus.

5. Der Unterschied zwischen dieser letzten Flüssigkeit und einer gesättigten Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton ist wahrscheinlich einem Unterschied der Ladungen der Ionen in diesen Flüssigkeiten zuzuschreiben.

6. Das Potential einer Platinelektrode ist negativer in der Messflüssigkeit als in einer gesättigten Lösung des Aluminiumacetylacetonats oder in reinem Acetylaceton.

7. Wasserstoff im Bildungszustand macht ein Metallpotential negativer, Sauerstoff dagegen verursacht ein Edlerwerden des Potentials.

8. Die Oxydhauttheorie ist nicht imstande, das elektrochemische Verhalten des Aluminiums und der Aluminium-Quecksilberlegierungen in Acetylacetonlösungen zu erklären. Lichtelektrischen Messungen an im Vakuum geschabten Aluminium- und Aluminiumamalgamoberflächen zeigen, dass eine reine Amalgamoberfläche eine Grenzwellenlänge besitzt, die etwas grösser ist als diejenige des reinen Aluminiums. Diese Messungen sind also in Übereinstimmung mit den Theorien, die die Passivität einem Unterschied in dem Metall zuschreiben.

9. Das Normalpotential des „theoretischen Aluminiums" ist: —1·47 Volt in Aluminiumchlorid- und —1·43 Volt in Aluminiumsulfatlösung in Wasser.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. A. Smits für seine stete Hilfsbereitschaft bei dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Amsterdam, Laboratorium für Allgemeine und physik. Chem. d. Universität.
Juli 1930.

Über die Auflösung von Metallen in Säuren.

Von

Gerhard Walpert.

(Eingegangen am 6. 10. 30.)

Es wird die Auflösung von Metallen in Säuren nach Zusatz von Salzen, Säuren und hochmolekularen Stoffen untersucht. Es wird nachgewiesen, dass sich die Beobachtungen auf eine Adsorption der Fremdstoffe zurückführen lassen. Daraus folgt, dass der primäre Vorgang bei der Auflösung der Metalle ebenfalls eine Adsorption der Ionen ist.

1. Einleitung.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren ist in letzter Zeit eine grosse Anzahl von Untersuchungen veröffentlicht worden. Behufs Erklärung der Erscheinungen haben besonders zwei Theorien Anklang gefunden:

1. die Theorie der Lokalströme,
2. die Diffusionstheorie.

Die erstere nimmt an, dass die Teilchen der beigemengten fremden Stoffe, z. B. der Kohle, des Kupfers usw. im Zink, mit den Metallteilchen kleine galvanische Elemente bilden, in welchen das Zink als Anode in Lösung geht, während an dem Fremdmetall als der Kathode Wasserstoff zur Abscheidung kommt. Nach der Diffusionstheorie ist die Geschwindigkeit der Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit durch die Geschwindigkeit des Diffusionsvorganges in der Lösung bestimmt. Beide Hypothesen sind vor nicht allzulanger Zeit eingehend von M. Centnerszwer und Is. Sachs[1]) besprochen worden, so dass ein Eingehen auf sie sich hier erübrigt.

Beide Theorien stehen der Tatsache, dass Salze und andere Fremdstoffe die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren beeinflussen, ratlos gegenüber. Nachdem diese Erscheinung bereits von C. M. Guldberg und P. Waage[2]) festgestellt worden ist, ist sie später von einer grossen Anzahl von Forschern untersucht worden, so in letzter Zeit für die Auflösung des Chroms von N. A. Isgarischew und A. D. Obrutchewa[3]), für die Auflösung des Aluminiums von

---

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Ch. 87, 692. 1914.

[2]) C. M. Guldberg und P. Waage, Ostwalds Klassiker Nr. 104, S. 48.

[3]) N. A. Isgarischew und A. D. Obrutchewa, Z. Elektrochem. **29**, 428. 1920.

M. Centnerszwer und W. Zablocki[1]). Die bisherigen Arbeiten haben zwar die mannigfache und manchmal auch starke Wirkung der Salze auf die Lösungsgeschwindigkeit sichergestellt, sie bieten jedoch keine Möglichkeit, eine befriedigende Erklärung zu geben; man nahm an, dass dies daher rührt, dass wir über die Deckschicht, welche alle Metalle im natürlichen Zustand umgibt, noch nichts Sicheres wissen. Um daher von diesem Faktor frei zu sein, haben N. Isgarischew und F. S. Shapiro[2]) die Auflösung des Marmors in Essigsäure und Salpetersäure mit und ohne Zusatz von neutralen Salzen studiert. Die Erscheinung ist aber hierdurch nur noch rätselhafter geworden; denn als einzigstes Ergebnis wurde gefunden, dass einige Salze die Reaktion hemmen, andere sie beschleunigen, ohne dass ein Zusammenhang mit anderen Eigenschaften der Salze zu erkennen war. Auch war die Reihenfolge der Salze in Salpetersäure eine andere als in Essigsäure; $NaCl$ z. B. beschleunigt die Auflösung in HNO_3 sehr stark, in Essigsäure dagegen nur unbedeutend, NH_4Cl verlangsamt die Reaktion in HNO_3 und beschleunigt sie stark in Essigsäure usw.

Die nachfolgende Arbeit, welche den gekürzten Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster genehmigten Dissertation enthält, wurde unternommen, um diesen Einfluss der Neutralsalze und anderer Fremdstoffe aufzuklären.

2. Die Versuchsmethode.

Zur Messung des entwickelten Gasvolums diente die Apparatur von Centnerszwer und Sachs[3]). Das an dem Rührer befestigte Metallstück, meist in Form eines kleinen Zylinders, löste sich in der Säure auf, und das entwickelte Gas wurde in einer Bürette aufgefangen und dort abgelesen. Da es wichtig erschien, gleichzeitig das Potential zu messen, wurde die hierzu dienende Anordnung mit eingebaut. An das Metallstück wurde ein Metalldraht angelötet, der durch die Glasröhre des Rührers hindurchgeführt wurde und in einer geerdeten Quecksilberrinne rotierte. Diese stand mit dem einen Quadranten des Dolezalekschen Elektrometers in Verbindung. Durch Siegellack war das Metallstück an dem Rührer befestigt; hierdurch wurde gleichzeitig bewirkt, dass die Säure nicht mit dem angelöteten Metalldraht in Berührung kommen konnte. Eine Kapillare stellte die Ver-

---

[1]) M. Centnerszwer und W. Zablocki, Z. physikal. Ch. **122**, 455. 1926.

[2]) N. A. Isgarischew und F. S. Shapiro, Z. physikal. Ch. **128**, 230. 1928.

[3]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Ch. **87**, 736. 1914.

bindung zwischen der Säure und der Kalomel-Normalelektrode her, die zu dem anderen Quadranten des Elektrometers führte. Das ganze stand in einem Thermostaten. Fast alle Versuche sind bei 25° ausgeführt worden.

Die Metalle ausser Chrom waren in Form von Zylindern von 6 mm Durchmesser bezogen, Eisen als reinstes Elektrolyteisen und im Vakuum geschmolzen; Chrom war reinstes Material von Goldschmidt in Essen, Zink und Cadmium als purissima von Kahlbaum. Da mit diesem kleinkristallinischen Zink nur schwer reproduzierbare Werte zu erhalten waren, wurden die Versuche mit grobkristallinischem Zink durchgeführt, dessen Darstellung nach dem Verfahren von Hausser und Scholz[1]) geschah; in einem zugespitzten Glasrohr wurde Kahlbaum-Zink in einem elektrischen Ofen geschmolzen. Die Abkühlung geschah möglichst langsam. Mit diesem Material erhielt ich reproduzierbare Werte. Von sämtlichen Metallen ausser Chrom wurde die äusserste Schicht auf der Drehbank entfernt, bis der Durchmesser 5·5 mm betrug. Sie wurden dann auf eine Länge von 19 mm eingekittet, mit feinstem Schmirgelpapier und Leder auf Hochglanz poliert und mit Benzin von der Fettschicht befreit. Chrom liess sich wegen seiner Härte nicht bearbeiten; von diesem Material wurde daher eine möglichst glatte Fläche der Einwirkung der Säure ausgesetzt, die übrigen Teile wurden durch Kitt vor dem Angriff geschützt.

3. Die Versuche.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass zunächst die Induktionszeit mit und ohne Zusatz von Salzen festgestellt wurde. Darauf wurde in einem zweiten Versuch, nachdem die maximale Auflösungsgeschwindigkeit erreicht war, eine bestimmte Menge einer zweiten Säure bzw. eines Salzes zugesetzt und der Einfluss dieser bestimmt. Von den vielen Beobachtungsreihen teile ich nur einen kurzen Auszug mit. In den nachfolgenden Tabellen bedeuten Δt die Zunahmen der Zeit in Minuten, Δv die Zunahme des entwickelten Gases in dieser Zeit und P das Potential.

I. Eisen.

Das Eisen zeigte in den einzelnen Reihen eine verschiedene Induktionszeit, die z. B. zwischen 190 bis 250 Minuten in 4 norm. H_2SO_4 schwankte, ohne dass ich den Grund angeben kann. Da somit

[1]) K. W. Hausser und P. Scholz, Wiss. Veröff. Siemenskonzern 5, Heft 3, 1926/27.

kleine Änderungen nach dem Zusatz von kleinen Mengen der Salze auch auf die Verwendung eines anderen Stücks des Metalls zurückgeführt werden können, habe ich stets durch Hinzufügen grösserer Mengen der Salze einen ausgeprägten Einfluss auf die Induktionszeit zu erhalten gesucht. Im allgemeinen liess sich das Ende der Induktion besser aus dem Potential als aus der Zunahme des entwickelten Gasvolums bestimmen. Dies zeigt z. B. die folgende Tabelle.

Tabelle 1. *Fe* in *HCl* 2-norm. 250 cm³.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
5	0	+ 0·141	60	0·3	+ 0·171
10	0·15	+ 0·146	65	0·25	+ 0·174
15	0·20	+ 0·149	70	0·25	+ 0·174
20	0·20	+ 0·153	75	0·3	+ 0·175
25	0·25	+ 0·160	80	0·3	+ 0·177
30	0·20	+ 0·160	85	0·3	+ 0·180
35	0·20	+ 0·164	90	0·25	+ 0·178
40	0·25	+ 0·166	95	0·3	+ 0·184
45	0·25	+ 0·164	100	0·3	+ 0·174
50	0·25	+ 0·164	105	0·3	+ 0·181
55	0·20	+ 0·166	110	0·3	+ 0·187

Legt man das entwickelte Gasvolum zugrunde, so liegt das Ende der Induktionszeit ungefähr nach 60 Minuten, berücksichtigt man dagegen das Potential, so erhält man etwa 100 Minuten.

Die Polarisation hatte folgendes Ergebnis:

Eisen, das kurze Zeit anodisch polarisiert war, ging anfangs äusserst träge in Lösung; allmählich nahm die Reaktionsgeschwindigkeit zu und erreichte nach etwa 40 Minuten einen konstanten Wert. Gleichzeitig stieg das Potential von 0·13 auf 0·183. Nach der kathodischen Polarisation war die Induktionszeit viel kleiner. Die Erklärung hierfür ist einfach; bei der anodischen Polarisation bedeckt sich das Eisen mit einer Sauerstoffschicht, die nur allmählich durch den Wasserstoff entfernt wird. Die kathodische Polarisation zerstört dagegen die an der Luft gebildete Sauerstoffdeckschicht.

Nachdem das Eisen eine konstante maximale Lösungsgeschwindigkeit erreicht hatte, wurde 8 norm. *HCl* zugesetzt, und zwar 1, 10 und 50 cm³.

Die Potentialwerte streuen etwas, es rührt dies wohl daher, dass die Gasentwicklung nicht ganz regelmässig ist.

Aus den beiden folgenden Tabellen ergibt sich:

1. *HCl* setzt die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in 8-norm. H_2SO_4 und das Potential herab. Gleichzeitig

Tabelle 2. *Fe* in 8-norm. H_2SO_4. 250 cm³, Zusatz 1 cm³ *HCl*.

Δt	Δv[1])	P	Δt	Δv	P
190	1·5	0·283	235	1·1	0·282
195	1·5	0·288	240	1·1	0·282
	Zusatz		245	0·9	0·283
205	1·0	0·299	250	1·0	0·284
210	1·3	0·299	255	0·9	0·284
215	1·3	0·302	260	1·0	0·284
220	1·35	0·289	265	1·0	0·275
225	1·2	0·278	270	0·9	0·275
230	1·2	0·282	275	1·0	0·273

Tabelle 3. *Fe* in 8-norm. H_2SO_4. 250 cm³, Zusatz 50 cm³ *HCl*.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
135	1·35	0·168	180	0	0·121
	Zusatz		190	0	0·121
145	0·3	0·144	200	0	0·126
155	0·3	0·131	210	0	0·119
160	0·3	0·130	220	0	0·119
170	0·3	0·128	230	0	0·119

nimmt, wie besondere Versuche zeigten, die Induktionsperiode zu.

2. Der Einfluss des Zusatzes erfolgt nicht augenblicklich, sondern man beobachtet in den ersten Minuten keine Änderung der Gasentwicklung; darauf nehmen die entwickelte Wasserstoffmenge und das Potential allmählich ab und erreichen erst nach etwa 30 bis 40 Minuten ihre konstanten Endwerte.

Es wurde nun umgekehrt zu 8-norm. *HCl* Schwefelsäure von der gleichen Konzentration zugesetzt. Die Auflösungsgeschwindigkeit und das Potential nahmen ebenfalls ab, aber lange nicht in dem Masse wie im vorhergehenden Fall.

Da diese Lösungen konzentriert sind, so könnte man daran denken, dass die Dissoziation durch den Zusatz zurückgedrängt wird. Aber die Leitfähigkeit der H_2SO_4 nahm nach Hinzufügen der Salzsäure zu, was ja auch zu erwarten war, da *HCl* stärker dissoziiert ist als H_2SO_4.

Es wurden nun verschiedene Salze in steigenden Mengen zugefügt. Es wird genügen, wenn wir eine Tabelle ausführlicher geben und die Ergebnisse der übrigen Beobachtungsreihen, die qualitativ ähnlich verlaufen, mitteilen.

[1]) In dieser Tabelle und den nachfolgenden bedeutet Δv die in 5 Minuten entwickelte Gasmenge.

Tabelle 4. *Fe* in H_2SO_4 8-norm. Zusatz je $^1/_2$ g *NaCl*.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
245	1·2	0·194	440	6. Zusatz	
250	1. Zusatz		445	0·45	0·161
255	1·15	0·190	460	0·5	0·160
270	1·05	0·188	490	8. Zusatz	
275	0·8	0·187	495	0·4	0·155
280	0·8	0·190	510	0·3	0·155
325	3. Zusatz		525	0·3	0·157
330	0·8	0·195	530	9. Zusatz	
340	0·6	0·195	535	0·3	0·150
360	0·65	0·171	550	0·2	0·148
370	0·65	0·176			

Aus der Tabelle ergibt sich:

1. Zusätze von *NaCl* setzen die Auflösungsgeschwindigkeit von *Fe* in H_2SO_4 herab, und zwar um so mehr, je grösser die zugefügte Menge ist.

2. Die ersten Zusätze bis 1 g sind auf das Potential ohne Einfluss, weitere Zusätze setzen das Potential herab.

3. Die Induktionsperiode wird durch *NaCl* verlängert.

4. Aus 1 und 2 folgt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit und Potentialänderung im selben Sinn verlaufen, aber einander nicht genau proportional sind.

Ähnlich verhalten sich *NaBr* und *NaJ*. Auch hier wurde die Auflösungsgeschwindigkeit und das Potential herabgesetzt. Es wirkte aber *NaBr* unzweifelhaft stärker als *NaCl*. Noch wirksamer war *NaJ*. Ein Zusatz von 1 g bewirkte, dass die Wasserstoffentwicklung aufhörte. Dagegen war die Potentialänderung nur unbedeutend von 0·1549 bis 0·1500 und dieser Potentialwert blieb unverändert, selbst als grössere Mengen von *NaJ* hinzugefügt wurden.

Es ergibt sich somit: Die Reihenfolge der Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von *Fe* in konz. H_2SO_4 ist $J > Br > Cl$; Chlor aktiviert somit am stärksten und Jod am wenigsten. Es ist dies dieselbe Reihenfolge, wie sie bei der Auflösung von *Al* in H_2SO_4 beobachtet worden ist.

Genau dieselben Erscheinungen treten bei Zusätzen von *KCl*, *KBr* und *KJ* auf. Bereits durch geringe Mengen von *KJ* kann man die H_2-Entwicklung zum Stillstand bringen; bei *KBr* sind grössere Mengen nötig, bei *KCl* gelingt dies überhaupt nicht, doch wird auch hier die Geschwindigkeit der Auflösung stark herabgesetzt. Meine Versuche ergaben, dass die Kaliumsalze wirksamer sind als die Natrium-

salze. Bei der Marmorauflösung aktivieren die *Na*-Salze stärker als die *K*-Salze, also ist die Reihenfolge dieselbe wie bei meinen Versuchen. Doch möchte ich hierauf nicht viel geben, da in bezug auf die Halogenionen kein Parallelismus vorhanden ist.

Die gleichen Versuche wurden mit *HCl* 8-norm. durchgeführt; die Versuchsbedingungen konnten aber nicht so stark variiert werden, da sich die Salze schwerer lösten. Sie ergaben aber das gleiche Resultat:

Auch in *HCl* 8-norm. wird die Gasentwicklung und das Potential durch Salze herabgesetzt.

Die obigen Versuche sind mit konzentrierten Säuren angestellt, die besonders bei der H_2SO_4 weit von der vollständigen Dissoziation entfernt sind. Auch die Salze sind sicher nicht vollständig dissoziiert. Es erhebt sich die Frage, ob die Salze auch in verdünnten Lösungen ähnlich wirken.

Tabelle 5. *Fe* in 8-norm. H_2SO_4. Zusatz von je $^1/_2$ g *KBr*.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
200	1·3	+ 0·172	290	4. Zusatz	
205	1·2	+ 0·177	295	0·15	+ 0·153
210	1. Zusatz		300	0·1	+ 0·147
215	1·0	+ 0·175	305	0·05	+ 0·153
220	0·75	+ 0·175	310	0·05	+ 0·153
225	0·65	+ 0·175	315	0·05	+ 0·150
230	0·75	+ 0·175	320	5. Zusatz	
235	2. Zusatz		325		+ 0·147
240	0·5	+ 0·169	330	0·1	+ 0·144
245	0·35	+ 0·168	335		+ 0·138
250	0·35	+ 0·166	340	0	+ 0·138
255	0·3	+ 0·166	345	6. Zusatz	
260	0·3	+ 0·166	350	0	+ 0·136
265	3. Zusatz		355	0	+ 0·138
270	0·2	+ 0·158	360	0	+ 0·136
275	0·1	+ 0·158			
280	0·2	+ 0·157			
285	0·15	+ 0·158			

Tabelle 6. *Fe* in 2-norm. H_2SO_4. Zusatz von je $^1/_2$ g *KBr*.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
260	0·45	0·130	290	0·35	0·133
265	1. Zusatz		295	0·3	0·130
270	0·5	0·133	300	0·45	0·130
275	0·45	0·126	305	3. Zusatz	
280	0·45	0·126	310	0·35	0·133
285	2. Zusatz		4. Zusatz unverändert		

Aus diesen Tabellen und ebenso aus den mit anderen Salzen durchgeführten Reihen ergibt sich:

1. In den verdünnten Lösungen ändert sich das Potential durch Zusätze von Salzen sehr wenig bzw. bleibt gänzlich unverändert.

2. Die Gasentwicklung nimmt ab, aber die Wirkung ist in konzentrierten Lösungen viel stärker.

In 8-norm. H_2SO_4 bewirken z. B. 2·5 g KBr einen Abfall der Gasentwicklung von 1·2 cm³ in 5 Minuten auf 0, in 2-norm. H_2SO_4 von 0·45 auf 0·35. Die Versuche zeigen wieder, dass Potentialänderungen und Änderungen der Geschwindigkeit der Gasentwicklung nicht immer parallel gehen.

Es wurden darauf organische Säuren zugefügt.

Tabelle 7.

Zu Beginn des Versuches befand sich das Eisen 14 Stunden in der Säure. Temperatur 25° C.

Δt	Δv	Potential
5	2·45	0·0311
10	2·5	0·0311
15	2·45	0·0311
20	2·4	0·0346
25	2·4	0·0329
30	2·4	0·0329
35	2·35	0·0329
40	2·4	0·0346
45	2·45	0.0329
50	2·4	0.0329
+ 1 cm³ Buttersäure		
60	2·65	0·0380
65	2·3	0·0329
70	2·2	0·0380
75	2·3	0·0363
80	2·2	0·0380
85	2·2	0·0397
90	2·3	0·0380
95	2·2	0·0363
100	2·15	0·0363
105	2·15	0·0363
110	2·2	0·0346
115	2·25	0·0329
120	2·15	0·0397
125	2·2	0·0432
+ 5 cm³ Buttersäure		
135	—	0·0397
140	2·1	0·0380
145	1·9	0·0432
150	1·85	0·0432
155	1·9	0·0397
160	1·75	0·0397
165	1·75	0·0415
170	1·65	0·0397
175	1·8	0·0414
180	1·6	0·0449
185	1·5	0·0431
190	1·45	0·0466
195	1·35	0·0466
200	1·4	0·0432
205	1·45	0·0432
210	1·4	0·0414
215	1·4	0·0432
220	1·45	0·0449

Die Ablesungen wurden abgebrochen und nach 4 Stunden fortgesetzt.

Δt	Δv	Δt	Δv
5	1·1	35	0·6
10	0·9	40	0·65
15	0·85	45	0·55
20	0·75	50	0·55
25	0·65	55	0·55
30	0·55		

Tabelle 8.

	Δv
Eisen	2·5
„ + 1 cm³ Ameisensäure	2·4
„ + 5 „ „	2·2
Eisen	2·2
„ + 1 cm³ Essigsäure	2·1
„ + 5 „ „	2·0
Eisen	2·5
„ + 1 cm³ Propionsäure	2·25
„ + 5 „ „	0·85
Eisen	2·4
„ + 1 cm³ Buttersäure	2·2
„ + 5 „ „	0·55

Hieraus ergibt sich:

Die aliphatischen Säuren setzen die Reaktionsgeschwindigkeit herab in der Reihenfolge Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure.

Es wurde auch die Wirkung einiger hochmolekularer Substanzen, Gelatine und Methylviolett, auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens untersucht. In 10 cm³ der betreffenden Säure wurden 0·11 g Gelatine gelöst und davon jedesmal 1 cm³ zugesetzt.

Tabelle 9.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
290	1·4	+ 0·259	340	0·3	+ 0·247
295	1·85	+ 0·254	345	0·25	+ 0·243
300	1. Zusatz		350	0·15	+ 0·243
305	0·6	+ 0·254	355	0·15	+ 0·247
310	0·55	+ 0·250	360	3. Zusatz	
315	0·35	+ 0·249	365	0·1	+ 0·247
320	0·35	+ 0·247	370	0·1	+ 0·243
325	0·35	+ 0·249	375	4. Zusatz	
330	2. Zusatz		380	0·05	+ 0·245
335	0·3	+ 0·247	385	0·05	+ 0·243

Ähnlich war die Wirkung von Methylviolett. Aus dieser Tabelle ergibt sich:

Kleine Mengen von Gelatine setzen die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens stark herab. Das Potential erfährt nur eine unbedeutende Verminderung.

II. Chrom.

Es ist bekannt, dass die Dauer der Induktionszeit beim Chrom stark von der Vorgeschichte abhängt. Nach der Einwirkung starker Oxydationsmittel bleibt Chrom selbst in kochender Schwefelsäure stundenlang unlöslich. Die Dauer der Induktionsperiode hängt von der Natur des Oxydationsmittels und der Dauer seiner Wirkung ab. Um reproduzierbare Verhältnisse zu haben, aktivierte und passivierte ich das Chrom nach dem Verfahren von ISGARISCHEW und OBRUTCHEWA[1]). Meine Versuche bestätigten deren Resultate. *NaCl, KCl, NaBr* usw. aktivierten Chrom, und zwar ist die Dauer der Induktionszeit umgekehrt proportional der zugesetzten Menge des Salzes.

Tabelle 10. Chrom in H_2SO_4 4-norm. Zusatz je $^1/_2$ g *KCl*.

Δt	Δv	P	Δt	Δv	P
140	7·2	0·040	205	9·0	0·045
145	7·5	0·038	210	9·0	0·045
150	7·4	0·040	215	4. Zusatz	
155	1. Zusatz		220	8·9	0·043
160	7·4	0·038	225	8·6	0·042
165	7·5	0·038	230	8·5	0·042
170	7·5	0·040	235	5. Zusatz	
175	2. Zusatz		240	8·6	0·038
180	7·8	0·042	245	8·5	0·034
185	7·9	0·040	250	8·5	0·034
190	7·9	0·040	255	6. Zusatz	
195	3. Zusatz		260	8·3	0·033
200	8·2	0·045	265	8·3	0·034

Aus der Tabelle ergibt sich:

Kleine Mengen von *KCl* erhöhen die Auflösungsgeschwindigkeit und das Potential, grössere Mengen setzen beide etwas herab. Versuche mit *KBr, KJ, NaBr, NaJ* ergaben das gleiche.

Die Versuche wurden in 4- und 2-norm. H_2SO_4 und den entsprechenden *HCl*-Säuren wiederholt. Auch hier konnte die erhöhende Wirkung festgestellt werden, die Potentiale waren dagegen fast konstant. Eine Abnahme der Gasentwicklung bei grösseren Konzentrationen der Salze wurde aber nicht beobachtet. Versuche bei 15° ergaben das gleiche wie bei 25°. In ähnlicher Weise wie beim Eisen

[1]) N. ISGARISCHEW und A. OBRUTCHEWA, Z. Elektrochem. **29**, 430. 1923.

wurde noch Gelatine und Methylviolett hinzugesetzt. Spuren von Gelatine setzten die Auflösungsgeschwindigkeit stark herab, das Potential dagegen blieb unverändert. Schliesslich wurde eine Reihe mit Essigsäure durchgeführt, auch dieses setzte die Auflösungsgeschwindigkeit in beträchtlichem Masse herab.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich somit:

1. Im Gegensatz zu Eisen erhöhen neutrale Salze die Auflösungsgeschwindigkeit des Chroms und das Potential und setzen die Induktionsperiode herab.

2. Wie beim Eisen vermindert Gelatine die Auflösungsgeschwindigkeit.

3. Ebenso verhalten sich schwache Säuren, z. B. Essigsäure.

III. Zink und Cadmium.

Cadmium löste sich nur in HCl, in Schwefelsäure zeigte sich bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion. Die Versuche wurden daher in HCl 8-norm. durchgeführt; bei Zink in H_2SO_4 und HCl 4- und 2-norm. Zusätze von Salzen erhöhten in beiden Fällen die Auflösungsgeschwindigkeit, Gelatine und Essigsäure[1]) setzten sie herab.

4. Erklärung der Erscheinungen.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, beeinflussen neutrale Salze die Induktionsperiode und die Auflösungsgeschwindigkeit in gleicher Weise; entweder werden beide vergrössert oder beide verlangsamt. Dies Ergebnis ist leicht verständlich, denn worin auch die Deckschicht bestehen mag, Tatsache ist, dass sie durch nascierenden Wasserstoff entfernt wird. Wenn somit ein Salz die Wasserstoffentwicklung beschleunigt, so muss es auch die Deckschicht schneller entfernen, d. h. die Induktionszeit herabsetzen. Es kann kein Zweifel obwalten, dass die Deckschicht beim Eisen und Chrom aus einer sauerstoffhaltigen Schicht besteht. Beim Zink und Cadmium ist dies auch sehr wahrscheinlich, denn, wie Durau[2]) nachgewiesen, wird molekularer Sauerstoff sogar von Silber irreversibel aufgenommen, in viel höherem Masse muss dies bei den unedlen Metallen *Zn* und *Cd* der

[1]) Die hemmende Wirkung der Essigsäure ist bereits von Guldberg und Waage 1864 festgestellt worden (vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 104, S. 48, 1899).
[2]) Fr. Durau, Z. Physik 37, 419. 1926.

Fall sein. Zu gleicher Zeit wird die Induktionszeit durch Blosslegung von Fremdstoffen (Kohle usw.) herabgesetzt, da die Zahl der Lokalelemente sich vergrössert.

Wie die Versuche ergeben haben, setzen die aliphatischen Säuren die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens herab, und zwar in der Reihenfolge: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure. Es entspricht diese Reihenfolge der TRAUBEschen Adsorptionsregel: Die Adsorption organischer Stoffe nimmt regelmässig zu beim Ansteigen in der homologen Reihe. Es ist somit die Grösse der Adsorption des Fremdstoffs massgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wird bestätigt durch die Versuche mit den hochmolekularen Stoffen Gelatine und Methylviolett; beide werden sehr stark adsorbiert und verlangsamen daher die Reaktionsgeschwindigkeit ausserordentlich kräftig. Für die Anionen gilt, wie RONA und L. MICHAELIS[1]) für die Adsorption an Blutkohle nachgewiesen, die Reihenfolge

$$J > Br > Cl.$$

Dieselbe Reihenfolge finden wir bei der Auflösung des Eisens. Jod setzt die Auflösungsgeschwindigkeit stark herab, weniger Brom, am wenigsten Chlor. Zu berücksichtigen ist allerdings hierbei noch, dass diese Ionen Eisen verschieden stark angreifen. Die Erscheinungen beim Eisen lassen sich somit zwanglos erklären, indem wir annehmen, dass der primäre Vorgang ein Adsorptionsvorgang ist. Der Fremdstoff wird von der Oberfläche des Metalls adsorbiert und hindert so die Auflösung.

Beim Chrom und Zink liegen die Verhältnisse ähnlich, wie die hemmende Wirkung der Gelatine und Essigsäure beweist. Die Neutralsalze beschleunigen dagegen die Reaktion. Die Verhältnisse bei diesen schwach adsorbierbaren Stoffen sind aber vorläufig unübersehbar verwickelt, denn es ist bekannt, dass ein Elektrolyt die Adsorption eines zweiten nicht bloss durch Verdrängung erniedrigen kann; er kann sie auch unter Umständen erhöhen oder richtiger, er kann die Adsorption eines Ions durch ein zweites entgegengesetzt geladenes gesteigert werden[2]). Hier können nur neue Versuche, die

---

[1]) RONA und L. MICHAELIS, Bioch. Z. **94**, 240. 1919. [2]) Vgl. z. B. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Band I, S. 290 und folgende. Leipzig 1930. Ferner ist bei diesen Versuchen zu berücksichtigen, dass H_2SO_4 Zink und Chrom langsamer angreifen als HCl (vgl. M. CENTNERSZWER und IS. SACHS, Z. physikal. Ch. **87**, 723. 1914).

zweckmässig mit hochwertigen Ionen wie Al''' angestellt werden, Aufklärung bringen.

Wenn auch die Erscheinungen durch den sich entwickelten Wasserstoff gestört werden, so können wir uns doch folgendes, wohl in grossen Zügen zutreffendes Bild von den Vorgängen machen.

Aus den Versuchen von Terwellen[1]) geht hervor, dass z. B. Anilinfarbstoffe nicht, wie das die Langmuirsche Theorie annimmt, eine monomolekulare Schicht auf der Oberfläche des Adsorbens bilden, sondern der Farbstoff wird an einzelnen Stellen stark niedergeschlagen, während andere Stellen frei von demselben sind. Diese aktiven Partien sind sicher „Locker"- oder „Störungsstellen", die leicht angegriffen werden, aber dafür auch stark adsorbieren und infolgedessen, wenn sie durch eine schützende Hülle bedeckt sind, die Gasentwicklung herabsetzen. Man braucht jetzt nur einen Schritt weiter zu gehen, um die hemmende Wirkung der Essigsäure usw. zu verstehen. Diese schwache Säure greift die untersuchten Metalle kaum an, wird aber stark adsorbiert, infolgedessen nimmt die Gasentwicklung ab.

So verwickelt auch die Verhältnisse sind, so beweisen sie doch jedenfalls, dass die Grösse der Adsorption massgebend ist, für die Stärke des Einflusses des Fremdstoffs. Daraus folgt aber, dass auch der primäre Vorgang der Lösung ein Adsorptionsvorgang ist. Beim Hineintauchen des Metalls in eine Säure bedeckt sich seine Oberfläche mit einer Schicht von Anionen bzw. Kationen. Aus der Tatsache, dass absolut reine Metalle unter dem Einfluss des Quecksilberlichts lichtelektrisch unempfindlich sind, geht hervor, dass die Austrittsarbeit eines Elektrons sehr gross ist; sobald aber das Metall gashaltig ist, also das Gitter gestört ist, ist diese Arbeit viel kleiner und das Metall wird lichtelektrisch empfindlich. Aus den Versuchen von Terwellen geht, wie bereits erwähnt, hervor, dass auch die Adsorption an den Lockerstellen besonders gross ist. Tauchen wir ein reines Metall in eine Säure, so wird wegen der geringen Anzahl von Lockerstellen die Adsorption und damit der Angriff sehr klein sein. Nehmen wir dagegen ein verunreinigtes Metall, so ist die Zahl der Lockerstellen gross und daher auch die Adsorption; infolgedessen wird das Metall stark angegriffen. Auch das Zustandekommen des Stroms in einem galvanischen Element, z. B. Zn–Pt–H_2SO_4, erfolgt in ähnlicher Weise. Beide Metalle bedecken sich zunächst mit einer

[1]) Terwellen, Diss. Münster; erscheint demnächst.

Adsorptionsschicht von SO_4- und H-Ionen. Das Zink als elektropositives Metall adsorbiert das negative SO_4-Ion stärker, das Platin dagegen das H-Ion. Das SO_4-Ion zerrt ein positives Metallatom aus dem Kristallgefüge. Das Zink lädt sich infolgedessen negativ und diese Ladung verteilt sich über beide Metalle. Infolgedessen wird das H-Ion von dem Platin jetzt noch stärker angezogen, und dort, wo die Austrittsarbeit genügend klein ist, tritt das Elektron aus und neutralisiert das H-Ion. Weil das Platin das H-Ion stärker adsorbiert als das Zink, ist es klar, dass fast die gesamte Menge des entwickelten Wasserstoffs sich am Platin abscheidet. Da die verschiedenen Ionen verschieden stark adsorbiert werden, versteht man, dass selbst bei gleicher Dissoziation die Angreifbarkeit der Metalle durch verschiedene Säuren eine verschiedene ist, wie das die Erfahrung zeigt. Zink löst sich z. B. in H_2SO_4 schwerer als in HCl, selbst bei gleicher Konzentration der Ionen[1]) usw.

Ergebnisse.

1. HCl setzt die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in 8-norm. H_2SO_4 und das Potential herab. Gleichzeitig nimmt, wie besondere Versuche zeigten, die Induktionsperiode zu.

2. Der Einfluss des Zusatzes erfolgt nicht augenblicklich, sondern man beobachtet in den ersten Minuten keine Änderung der Gasentwicklung; darauf nehmen die entwickelte Wasserstoffmenge und das Potential allmählich ab und erreichen erst nach etwa 30 bis 40 Minuten ihre konstanten Endwerte.

3. Schwefelsäure zu HCl (8-norm.) hinzugefügt, setzt die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens ebenfalls herab, aber lange nicht in demselben Masse wie in umgekehrter Reihenfolge.

4. Die Reihenfolge der Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in konz. H_2SO_4 durch Salze ist $J > Br > Cl$.

5. In verdünnten Lösungen ist der Einfluss der Salze klein.

6. Die aliphatischen Säuren setzen die Reaktionsgeschwindigkeit herab in der Reihenfolge: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure.

7. Hochmolekulare Stoffe, wie Gelatine und Methylviolett, setzen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark herab.

---

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Ch. 87, 723. 1914.

8. Die Ergebnisse sind bei Chrom, Zink und Cadmium analog, nur erhöhen Salze die Auflösungsgeschwindigkeit.

9. Es wird gezeigt, dass sich die Erscheinungen auf die Adsorption der Fremdstoffe zurückführen lassen. Daraus folgt, dass der primäre Vorgang bei der Lösung ebenfalls ein Adsorptionsvorgang ist, bei der Anionen und Kationen verschieden stark adsorbiert werden.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Gerhard Schmidt danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Ebenso danke ich der Gesellschaft zur Förderung der Westfälischen Wilhelms-Universität für Bewilligung von Mitteln.

Münster i. W., Physikalisches Institut.
20. September 1930.

Neue Untersuchungen über Alkalialkyle.

Von

Fr. Hein und H. Schramm.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 30.)

In Fortführung früherer Arbeiten über die Salznatur der Alkalimetallalkyle wurde der Lösungszustand derselben, soweit die Löslichkeiten es gestatteten, bzw. der ihrer Zinkäthylsolvate in Benzol kryoskopisch untersucht. Es ergab sich in Bestätigung der Voraussage, dass die betreffenden Substanzen (LiC_2H_5 und $Zn(C_2H_5)_2$-Solvate des NaC_2H_5, KC_2H_5 und RbC_2H_5) darin alle assoziiert sind. Auf dem gleichen Wege wurde die Solvatation des Lithiumäthyls mit Zinkäthyl direkt messend verfolgt. Weiter stellten wir nach dem Verfahren von Barger-Rast fest, dass das Natriumäthyl in seiner verdünnten nichtleitenden Zinkäthyllösung monomolar verteilt ist. Anschliessend wurde die Leitfähigkeit des NaC_2H_5-$Zn(C_2H_5)_2$-Solvates in Benzol gemessen. Erhebliches Leitvermögen wurde auch für das Rubidiumäthyl in Zinkäthyl gefunden, wonach dessen Salzcharakter ebenfalls erwiesen war.

Die früheren Untersuchungen über die Natur der Alkalialkyle, wie Natriumäthyl, Kaliumäthyl usw., hatten ergeben, dass die Auffassung dieser Substanzen als Salze berechtigt war[1]). Unter den Beweisen war wesentlich die Feststellung, dass die Alkalialkyle in geeigneten Solvenzien beträchtlich den elektrischen Strom leiten und sich demgemäss darin elektrolysieren lassen. Solche Lösungsmittel waren andere Metallalkyle, wie Zinkäthyl, Zinkpropyl und Aluminiumtriäthyl, da die sonst für Elektrolyte gebräuchlichen Medien wegen der ausserordentlichen Zersetzlichkeit der Alkaliorganoverbindungen nicht verwendet werden konnten. Untersuchungen im Schmelzfluss waren wegen der thermischen Unbeständigkeit nicht durchführbar. Die Lösungserscheinungen und das Verhalten der gesamten Lösungen waren nun so, dass man daraus erstens auf Solvatation der Alkalialkyle mit den genannten Metallalkylen und zweitens auf Assoziation dieser Solvate zu komplexeren Gebilden schliessen musste. Unter anderem war auch das Leitvermögen dieser Lösungen nur durch die Annahme derartiger Autokomplexsolvate zu deuten, denn

---

[1]) Fr. Hein, Z. Elektrochem. **28**, 469. 1922. Fr. Hein und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **141**, 161. 1924.

die Leitfähigkeit nahm nicht nur mit der Verdünnung ab, sondern hatte auch, wie am Lithiumäthyl gezeigt werden konnte, die Solvatbildung unmittelbar zur Voraussetzung.

Die Annahme von Autokomplexsolvaten, die mit der Verdünnung in einfachere Gebilde zerfielen, wurde gestützt durch die Untersuchung der Lösungen von Tetraalkylammoniumjodiden in den gleichen Medien[1]). Diese Salze — WALDENS Normalelektrolyte — lösten sich nicht nur unter den gleichen Erscheinungen (Doppelschichten, von denen auch hier nur die konzentrierteren unteren den elektrischen Strom leiteten), sondern solvatisierten sich ebenso, was durch die Isolierung von festen kristallisierten Solvaten direkt bewiesen wurde, und waren ausserdem gleichfalls erheblich assoziiert. Die Verwertung von Beziehungen, die P. WALDEN[2]) allgemein für Lösungen dieser Normalelektrolyte abgeleitet hatte, ermöglichte die zahlenmässige Abschätzung dieser Assoziation sowohl für die Tetraalkylammoniumjodide wie auch für die Alkalialkyle. Gleichzeitig liessen sich die Grössenordnungen der Dielektrizitätskonstanten der als Lösungsmittel benutzten Metallalkyle angeben. Sie erwiesen sich als niedrig, was durch die jüngst mitgeteilten Messungen bestätigt wurde [Zinkäthyl 2·55[3])]. Dadurch wurde das abnorme elektrochemische Verhalten der fraglichen Lösungen, die starke Elektrolyte enthielten, verständlich.

Erwünscht schien nun ausser der direkten Ermittlung der charakteristischen Konstanten der Lösermetallalkyle auch die unmittelbare Erfassung des Verteilungs- und Solvatationszustandes der Alkalimetallalkyle. Direkte Messungen an den betreffenden Lösungen selbst waren nun aus verschiedenen Gründen (beschränkte bzw. ungenügende Löslichkeit und thermische Empfindlichkeit) gar nicht oder nicht ohne weiteres durchzuführen. Als brauchbares Lösungsmittel von annähernd kommensurabler Dielektrizitätskonstante und weitgehendem Lösungsvermögen erwies sich das Benzol, in dem daher fast durchweg die Untersuchungen, und zwar nach der Gefrierpunktsmethode durchgeführt wurden. Zur besseren Beurteilung der Ergebnisse wurden zunächst die benzolischen Lösungen der Medien selbst untersucht und dabei gefunden, dass das Zinkäthyl darin, wie schon mitgeteilt[3]), monomolar, das Aluminiumtriäthyl dagegen bimolar gelöst ist.

---

[1]) FR. HEIN und F. A. SEGITZ, Z. anorg. Ch. **158**, 153. 1926. [2]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. **54**, 129. 1906. [3]) Z. physikal. Ch. (A) **149**, 408. 1930.

Zwecks Ermittlung des Verhaltens eines reinen Alkalimetallalkyls haben wir uns zuerst mit dem Lithiumäthyl, das an und für sich benzollöslich ist, beschäftigt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Bei der Betrachtung dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, dass das Lithiumäthyl insofern von allen anderen Alkalialkylen abweicht, als es nur mittelbar Salzcharakter besitzt; dies wird schon aus seiner Löslichkeit in organischen Medien, wie Benzol, und aus seiner Flüchtigkeit ersichtlich, des weiteren aus dem Unvermögen seiner Schmelze, den elektrischen Strom zu leiten[1]). Wie Tabelle 1 lehrt, ist das Lithiumäthyl trotzdem ebenfalls erheblich assoziiert, im Mittel 6fach. Der Betrag deckt sich gut mit dem früher für die Zinkäthyllösungen vergleichbarer Konzentrationen errechneten Werte. Dies ist im Hinblick auf die ähnlichen dielektrischen Eigenschaften der beiden Medien (Zinkäthyl 2·55, Benzol 2·29) nicht weiter verwunderlich. Die hohe Assoziation des Lithiumäthyls deutet unseres Erachtens darauf hin, dass dieses, obwohl nicht ausgesprochen heteropolar konstituiert, doch deutlich polaren Charakter hat, d. h. als Dipol anzusprechen ist. Als solcher neigt es natürlich zu elektrostatischen Assoziationen, ähnlich wie es z. B. für Wassermoleküle angenommen wird, Assoziationen, die kräftig genug sind, um den Dispersionswirkungen so schwacher Dielektrika wie Benzol bzw. Zinkäthyl weitgehend zu widerstehen.

Im übrigen scheint das Alter der Präparate den Assoziationsgrad noch zu erhöhen, wie die vier letzten Messungen zeigen. Das hierfür verwandte Lithiumäthyl war 16 Monate unter Pentan eingeschmolzen und licht- sowie wärmegeschützt aufbewahrt worden.

Tabelle 1. Lithiumäthyl in Benzol.

s	Δ in Graden	M	c	L in cm³ Benzol
0·1616 g LiC_2H_5	0·123	219	0·13 n	35
0·1382 g LiC_2H_5	0·199	208	0·20 n	19·5
0·1382 g LiC_2H_5	0·204	226	0·22 n	17·5
0·2058 g LiC_2H_5	0·270	222	0·29 n	20
0·2763 g LiC_2H_5	0·311	212	0·31 n	24·5
0·2763 g LiC_2H_5	0·317	226	0·34 n	22·5
0·1236 g LiC_2H_5	0·135	261	0·17 n	20
0·1855 g LiC_2H_5	0·171	253	0·21 n	25
0·2485 g LiC_2H_5	0·192	252	0·23 n	30
0·3107 g LiC_2H_5	0·204	254	0·25 n	35

[1]) Fr. Hein und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **141**, 161. 1924.

Wie schon erwähnt, hatten die früheren Ergebnisse dazu geführt, chemische Wechselwirkung zwischen Alkalimetallalkyl und lösendem Metallalkyl gleichfalls als wesentliche Vorbedingung für das Zustandekommen der Leitfähigkeit anzunehmen. Vor allem führte die Tatsache, dass die benzolische Lösung von Lithiumäthyl und die Lithiumäthylschmelze nicht, wohl aber die Zinkäthyllösung leitete, dazu, Solvatation für letztere vorauszusetzen. Es lag nun nahe, diesen Vorgang direkt kryoskopisch in Benzol zu verfolgen, nachdem das osmotische Verhalten des Lithiumäthyls und Zinkäthyls in diesem Medium ermittelt worden war. Dementsprechend wurden einfach zu einer benzolischen Lithiumäthyllösung bekannter Konzentration, deren Gefrierpunkt gemessen worden war, abgewogene Zinkäthylmengen hinzugesetzt und der jeweilige kryoskopische Effekt bestimmt. Die Messungen sind in Tabelle 2 und 3 niedergelegt.

Tabelle 2. Lithiumäthyl in Benzol+Zinkäthyl.

s	Δ in Graden	M_1	L in cm³ Benzol	M_2	m
0·1382 g LiC_2H_5 .	0·199	208	19·5		
0·2763 g LiC_2H_5 .	0·311	212	24·5		
0·0783 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·353	239	24·5	444	0·083
0·1485 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·342	296	24·5	1142	0·16
0·2107 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·331	351	24·5	2511	0·22
0·2586 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·311	410	24·5	∞	0·27
0·2901 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·295	458	24·5	∞	0·31
0·3506 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·272	549	24·5	∞	0·37
0·4277 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·257	653	24·5	∞	0·45

Hierin bedeuten M_1 die Molekulargewichte, berechnet aus der Summe der jeweils gelösten Lithium- und Zinkäthylmengen, während M_2 die Teilchengrössen darstellen, die man erhält, wenn der Berechnung nur der jeweilige Zinkäthylzusatz und die dadurch hervorgerufene Depression ($\Delta_{n+1}-\Delta_n$) zugrunde gelegt werden. m gibt das Molzahlverhältnis des Zinkäthyls zum Lithiumäthyl an.

Aus der Gesamtheit der mitgeteilten Daten lässt sich zunächst ohne weiteres erkennen, dass das Zinkäthyl erwartungsgemäss mit dem Lithiumäthyl reagiert. Die Molekulargewichte M_1 nehmen nämlich mit den Zusätzen dauernd zu und nicht ab, was bei indifferentem Verhalten der beiden gelösten Stoffe zueinander der Fall sein müsste. Noch deutlicher geht das Gesagte aus den M_2-Werten, besonders den

letzten, hervor, denn danach haben die entsprechenden Zinkäthylzusätze gar keine osmotische Wirkung mehr, werden also gänzlich durch Solvatation verbraucht. Verwunderlich erscheint nur der allmähliche Anstieg von M_2 (scheinbares Molgewicht des Zinkäthyls). Normalerweise wäre eigentlich gerade das Gegenteil, zuerst unendlich hohe Werte für M_2 und darauf beständiges Absinken gegen den theoretischen Wert (Molgewicht des Zinkäthyls 123·5) zu erwarten, denn die Konzentration des reagierenden Bestandteils der Lösung, des Lithiumäthyls, ist zu Beginn des Versuchs am grössten und die Möglichkeit eines vollständigen Verlaufes der Reaktion im Sinne der Gleichung $m LiC_2H_5 + n Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow (LiC_2H_5)_m . [Zn(C_2H_5)_2]_n$ ist also hier am ehesten gegeben.

Wahrscheinlich ist die Erscheinung so zu deuten, dass das Zinkäthyl zunächst die $(LiC_2H_5)_6$-Komplexe in einfachere Aggregate, vielleicht sogar bis zu den einfachen Molekülen LiC_2H_5 aufspaltet und sich dann erst mit diesen zu Solvaten vereinigt. Durch diesen Prozess würde also trotz der Bindung des Zinkäthyls primär die Teilchenzahl vermehrt und mithin auch der osmotische Effekt vergrössert, so dass für das gebildete LiC_2H_5-$Zn(C_2H_5)_2$-Solvat ein relativ niedriges Molekulargewicht errechnet wird.

Der weitere $Zn(C_2H_5)_2$-Zusatz vervollständigt die Aufspaltung. Daneben lässt das beträchtliche Ansteigen von M_1 eine weitgehende Assoziation der gebildeten Molekularverbindung erkennen. Die verschiedenen Vorgänge überlagern sich, so dass eine Scheidung der einzelnen Effekte sehr erschwert wird.

Da nach Tabelle 2 das zugegebene Zinkäthyl noch nicht ausgereicht hatte, um die Umsetzung vollständig zu gestalten, wurden in einer weiteren Messreihe wesentlich grössere Zinkäthylmengen zugesetzt (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Lithiumäthyl in Benzol + Zinkäthyl.

s	Δ in Graden	M_1	L in cm³ Benzol	M_2	m
0·2058 g LiC_2H_5 .	0·270	222	20		
0·3746 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·251	675	20	∞	0·53
0·8388 g $Zn(C_2H_5)_2$	0·939	325	20	197	1·19
1·0476 g $Zn(C_2H_5)_2$	1·439	254	20	122	1·48
1·2608 g $Zn(C_2H_5)_2$	1·937	221	20	125	1·79
1·4340 g $Zn(C_2H_5)_2$	2·370	202	20	117	2·03

Diese Versuchsreihe unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass bereits der erste $Zn(C_2H_5)_2$-Zusatz mehr als $^1/_2$ Mol (bezogen auf das Lithiumäthyl) beträgt. Dementsprechend befinden wir uns hier in dem Gebiet, wo ebenso wie bei den letzten Zusätzen des Erstversuchs sogar eine Verringerung der Depression stattfindet. Das weiterhin zugegebene Zinkäthyl bedingt aber ein erhebliches Anwachsen der Gefrierpunktserniedrigung, woraus zu schliessen ist, dass die zum Umsatz erforderliche Menge überschritten ist. Dieses ergibt sich besonders auch aus dem Gang der M_2-Werte, die erheblich absinken und schon vom dritten Zusatz ab, praktisch konstant bleibend, dem theoretischen Molekulargewicht des Zinkäthyls entsprechen.

Die Verhältnisse lassen sich gut veranschaulichen in einem Diagramm, wenn man auf der Abszisse das Molverhältnis Zinkäthyl: Lithiumäthyl, auf der Ordinate die Depressionen abträgt.

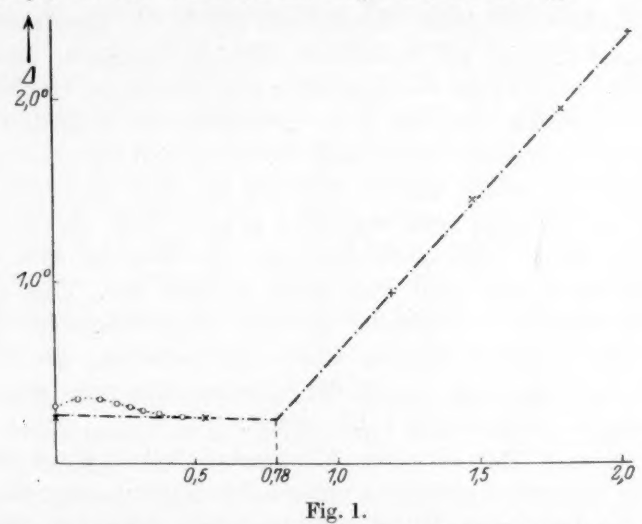


Fig. 1.

Gefrierpunktserniedrigungen von $LiC_2H_5 + nZn(C_2H_5)_2$ in C_6H_6 Mole $Zn(C_2H_5)_2$ auf 1 Mol LiC_2H_5. ⊙⊙⊙ Werte der Tabelle 2. × × × Werte der Tabelle 3.

Die Kurve setzt sich im wesentlichen aus zwei Ästen zusammen; solange das Zinkäthyl zur Solvatbildung verbraucht wird, haben wir praktisch horizontalen Verlauf. Nur die anfängliche Desaggregation des $(LiC_2H_5)_6$-Komplexes bedingt ein vorübergehendes geringes Ansteigen. Der ausgesprochen geradlinige Verlauf auf dem Steilast zeigt, dass der plötzlich einsetzende Depressionszuwachs in Übereinstimmung mit den errechneten Molekulargewichten nur durch die Anwesenheit

freien Zinkäthyls bedingt wird. Aus dem interpolierten Schnittpunkt der beiden Kurvenäste kann man entnehmen, dass die Solvatbildung nach Aufnahme von etwa 0·8 (genau 0·78) Mol Zinkäthyl beendet ist. Danach lässt sich auf einen Solvatkomplex $5\,LiC_2H_5 \cdot 4\,Zn(C_2H_5)_2$ vom Molekulargewicht 672 schliessen, das aber immer noch kleiner als der mittels der zugehörigen interpolierten Depression (0·25) berechnete Wert (792) ist. Möglicherweise wird dies dadurch verursacht, dass obiger Komplex auch seinerseits noch mehr oder weniger assoziiert ist.

Wir haben also alles in allem eine glatte Bestätigung der früher aus den Leitfähigkeitserscheinungen gefolgerten Schlüsse, dass das Lithiumäthyl nicht nur mit dem Zinkäthyl Solvate bildet, sondern dass diese Solvate ebenso wie das Lithiumäthyl selbst erheblich assoziiert sind.

Zu qualitativ gleichen Ergebnissen führte die Einwirkung von *Li*-Amalgam (flüssig) auf benzolische Zinkäthyllösungen. Das Zinkäthyl wurde trotz langer Versuchsdauer nur teilweise zu Lithiumäthyl umgesetzt, welches sich mit dem unveränderten Zinkäthyl sofort solvatisierte. Dementsprechend sank die Depression statt zuzunehmen erheblich ab. Allerdings war das Molverhältnis $Zn(C_2H_5)_2 : LiC_2H_5$ bei Abbruch des Versuchs noch wesentlich grösser (3·45) als oben. Dies dürfte aber damit zusammenhängen, dass die Reaktion trotz scheinbarem Stillstand noch weit vom Ende entfernt war. Eine der Ursachen der hieraus zu folgernden geringen Reaktionsgeschwindigkeit könnte unter anderem auch die Reaktionsschwächung des Lithiums durch die Amalgambindung sein, die ja bekanntlich unter erheblicher Energieabgabe (18 kcal pro 1 *Li*) erfolgt.

Als weiteres Beispiel eines Alkalimetallalkylsolvats wurde das früher von uns schon eingehend untersuchte Natriumäthyl-Zinkäthyl gewählt, das bereits von WANKLYN[1]) bei seinen Versuchen, Natriumäthyl aus Zinkäthyl durch Einwirkung von Natrium zu präparieren, erhalten worden war. Wir verwandten zunächst die Solvatschmelze, die sich im Gleichgewicht mit überstehendem Zinkäthyl befindet und in der auf 1 Mol NaC_2H_5 1·84 Mol $Zn(C_2H_5)_2$ kommen.

Aus den Messungen resultiert für die Teilchengrösse im Mittel der Wert 201, der sich als praktisch konzentrationsunabhängig erweist. Daraus folgt, dass das ursprüngliche Solvat mit dem ganzzahligen

---

[1]) J. A. WANKLYN, Lieb. Ann. **107**, 125. 1858. **108**, 67. 1858. **140**, 211. 1866.

Tabelle 4. Natriumäthyl-Zinkäthyl in Benzol.

s in Gramm	Δ in Graden	M	c	L
0·1135	0·104	212	0·014 n	30 cm³ Benzol
0·3123	0·299	203	0·037 n	
0·3713	0·377	192	0·044 n	
0·4074	0·389	204	0·049 n	
0·4085	0·405	196	0·049 n	
0·4794	0·459	203	0·057 n	
0·5200	0·507	200	0·062 n	
0·6295	0·598	205	0·075 n	
0·6658	0·649	200	0·080 n	
0·8154	0·753	211	0·098 n	
0·8559	0·864	193	0·103 n	
1·1758	1·174	195	0·141 n	

Verhältnis $6\,NaC_2H_5 : 11\,Zn(C_2H_5)_2$ sich in einfachere Bestandteile spaltet. Als solche kommen nur Zinkäthyl und das Monosolvat $NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ bzw. ein Vielfaches desselben in Frage. Für Solvate mit dem Molverhältnis Natriumäthyl:Zinkäthyl = 1 spricht die leichte Isolierbarkeit, die schon WANKLYN die Darstellung ermöglichte, sowie die aus tensimetrischen Messungen[1]) folgende feste Bindung eines Mols Zinkäthyl pro 1 Mol Natriumäthyl. Das Aggregat der Zusammensetzung $6\,NaC_2H_5 + 11\,Zn(C_2H_5)_2$ führt nun nur bei Zerfall in 8 Moleküle zu einer durchschnittlichen Teilchengrösse (208·8), die der gefundenen entspricht; eine solche Aufteilung ist unter Berücksichtigung des obigen lediglich nach folgender Richtung möglich:

$$6\,NaC_2H_5 + 11\,Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow 3[NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2 + 5\,Zn(C_2H_5)_2.$$

Die hierin ausgesprochene Schlussfolgerung, dass das Monosolvat selbst 2fach assoziiert sei, konnte nun durch direkte Messungen bestätigt werden.

Tabelle 5. Monosolvat $NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ in Benzol.

s in Gramm	Δ in Graden	M	c	L
0·2385	0·148	314	0·046 n	30 cm³ Benzol
0·3354	0·193	338	0·064 n	
0·3747	0·223	327	0·072 n	
0·5570	0·311	349	0·107 n	
0·6954	0·374	362	0·133 n	

[1]) FR. HEIN und W. RETTER, bisher unveröffentlicht.

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, besteht eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit, indessen gruppieren sich alle Werte unverkennbar um den theoretischen Wert 351 des Dimeren $[NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$.

Vervollständigt wurde das Bild noch durch Versuche, bei denen Lösungen des reinen Monosolvats mit Zinkäthyl versetzt wurden; dabei ergab sich, dass dieses ganz normal kryoskopisch wirkt und somit in keiner Weise mit dem Monosolvat zu reagieren tendiert, was sich also ganz und gar mit der totalen Dissoziation des Primärsolvats[1]) nach obigem Schema deckt.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass das zu den angeführten Messungen benutzte Monosolvat, das durch einfaches Abpumpen des überschüssigen Zinkäthyls aus dem Primärsolvat im Hochvakuum erhalten worden war, erst bei 44° schmolz. Dagegen verflüssigte sich ein anderes Präparat, das durch Kristallisieren des Primärsolvats in Gegenwart von überschüssigem Zinkäthyl und vorsichtiges Trocknen im Stickstoffstrom bei niedriger Temperatur dargestellt wurde, praktisch bei der von Wanklyn angegebenen Temperatur, bei welcher übrigens auch das Primärsolvat flüssig wurde (27°).

Die Assoziation des Solvats war somit auch für das System NaC_2H_5–$Zn(C_2H_5)_2$ erwiesen. Allerdings war der Grad derselben niedriger als beim Lithiumsolvat, doch dürften in den konzentrierten Schmelzen, die allein leiten, noch erheblich grössere Komplexe vorhanden sein.

Wenn man das Natriumäthyl-Zinkäthylsolvat mit überschüssigem Zinkäthyl versetzt, tritt bekanntlich keine sichtliche Vermischung ein und es wird nur ein geringer Teil des Solvats unter Bildung einer recht verdünnten Lösung von dem Zinkäthyl aufgenommen. Diese überstehende Schicht leitet nicht den elektrischen Strom und kann daher nach unserer Schätzung auch keine Assoziationskomplexe enthalten. Die zur Feststellung erforderlichen Versuche mussten hier an der Zinkäthyllösung selbst durchgeführt werden. Dies war möglich unter Benutzung der Methode der isothermen Destillation von Barger-Rast[2]). Entsprechend der Luftempfindlichkeit und schweren Handhabung unserer Lösung musste das Verfahren aber umgestaltet werden. Unter anderem wurde nicht in Kapillaren gearbeitet, sondern ein Ge-

---

[1]) Hiermit bezeichnen wir der Einfachheit halber die im Gleichgewicht mit der Oberschicht befindliche Solvatschmelze, aus der durch Abdunsten von Zinkäthyls das Monosolvat erhalten wird. [2]) Barger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1754. 1904. K. Rast, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1979. 1921.

fäss besonderer Konstruktion verwandt, das nach dem Einfüllen der Lösungen evakuiert wurde. Zum Vergleich dienten Lösungen von Triphenylmethan in Zinkäthyl, nachdem aus Dampfdruckmessungen ermittelt worden war, dass das Triphenylmethan darin praktisch monomolar gelöst ist. Für das Natriumäthyl ergab sich nun auf diese Weise als Molekulargewicht der Wert 48 statt 52, d. h. es ist in der verdünnten Zinkäthyllösung monomolekular verteilt (natürlich nur in Form von Solvaten), was also wiederum im Einklang mit der früher entwickelten Auffassung steht.

Erwähnt sei noch, dass die benzolischen Lösungen des NaC_2H_5-Zinkäthylsolvats bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischem Natrium nicht reagierten bzw. dieses sofort mit einer passivierenden Zinkhaut überzogen, dagegen mit flüssigem Natriumamalgam wenigstens teilweise sich umsetzten, wobei im grossen und ganzen die Depression der Lösungen, wie erwartet, zurückging. Mehr konnte aber aus diesen Versuchen, die wie beim Lithium vorzeitig zum Stillstand kamen, nicht entnommen werden.

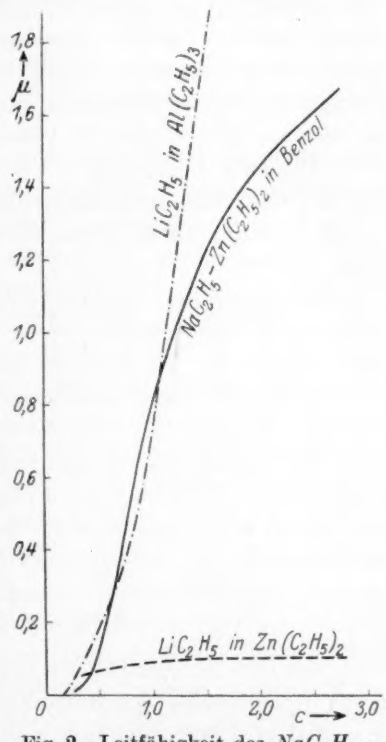


Fig. 2. Leitfähigkeit des NaC_2H_5—$Zn(C_2H_5)_2$-Solvats in Benzol.

Ergänzend wurde noch die Viscosität der Natriumäthyl-Zinkäthylschmelze ermittelt, um die früher gemessenen Leitfähigkeitswerte mittels der WALDENschen Beziehung $\mu_{korr} = \mu_v \cdot \frac{\eta\text{-Lösung}}{\eta\text{-Medium}}$ vergleichbarer zu gestalten. Es wurde bei 30° gemessen $\eta = 0{\cdot}07295$, während Zinkäthyl bei gleicher Temperatur die Viscosität $\eta = 0{\cdot}008575$ besitzt[1]). Für μ_v wurde seinerzeit gemessen 2·62, daraus errechnet sich für μ_{korr} 22·29. Dieser Wert weicht also von dem unmittelbar gemessenen erheblich ab, unterstreicht dafür aber in noch viel höherem Masse die Elektrolytnatur des Natriumäthyls.

[1]) Vgl. auch FR. HEIN und H. SCHRAMM, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 408. 1930.

Es erschien von Interesse, die Leitfähigkeit des NaC_2H_5-Zinkäthylsolvats ausser in Zinkäthyl vergleichsweise noch in einem anderen indifferenten Solvens zu ermitteln. Gewählt wurde Benzol, einmal wegen der annähernd gleichen isolierenden Eigenschaften und dann, weil darin die osmotischen Versuche gemacht waren. Hierzu kam noch, dass sich das Solvat mit Benzol fast unbegrenzt mischt und somit Konzentrationen untersucht werden konnten, die bei den Zinkäthyllösungen nicht erzielbar waren. Der Verlauf der hierbei ermittelten Kurve ist aus Fig. 2 zu ersehen: Ganz erwartungsgemäss Abfall mit der Verdünnung, d. h. das Verhalten eines Elektrolyten in einem schlecht ionisierenden Lösungsmittel. Zum Vergleich sind noch die Leitkurven des Lithiumäthyls in Zinkäthyl bzw. Aluminiumtriäthyl eingezeichnet. Aus der Messung ersieht man überdies, dass der dissoziierte Anteil in dem Konzentrationsbereich, in welchem die Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt wurden, so gering ist, dass er an dem kryoskopischen Effekt praktisch nicht beteiligt sein kann.

Ähnliche Verhältnisse wie beim Natriumäthyl—Zinkäthylsolvat fanden sich auch beim Kaliumäthyl—Zinkäthylsystem. Die kryoskopischen Daten der leitenden Solvatschmelze sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. Kaliumäthyl-Zinkäthyl in Benzol.

s in Gramm	Δ in Graden	M	c	L
0·1529	0·107	278	0·018 n	30 cm³ Benzol
0·2003	0·147	265	0·024 n	
0·2023	0·134	294	0·024 n	
0·2516	0·171	286	0·030 n	
0·3202	0·214	291	0·038 n	
0·3588	0·250	279	0·042 n	
0·3600	0·259	271	0·042 n	
0·3969	0·259	298	0·047 n	
0·4200	0·295	277	0·050 n	
0·4735	0·330	279	0·056 n	

Aus den M-Werten, die keinen Gang in dem untersuchten Konzentrationsbereich erkennen lassen, folgt als mittleres Molekulargewicht $M = 282$. Die Zusammensetzung der Unterschicht war nun hier $1\,KC_2H_5 : 1{\cdot}74\,Zn(C_2H_5)_2$, d. h. auf 4 Moleküle KC_2H_5 kommen 7 Moleküle $Zn(C_2H_5)_2$. Eine Aggregation dieser Art hätte die Molekulargrösse 1136·5, aus welcher bei Zerfall in vier Teilchen die mittlere Teilchengrösse 284 in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert sich ergibt. Im Hinblick auf die Beständigkeit des Monosolvats

kommt für die Zerlegung der obigen Molekülaggregation somit nur folgende Möglichkeit in Betracht:

$$4\,KC_2H_5 \cdot 7\,Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow [KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_4 + 3\,Zn(C_2H_5)_2.$$

Anschliessend wurde das bisher unbekannte Monosolvat

$$[KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_m$$

hergestellt und gleichfalls kryoskopisch untersucht (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7. Monosolvat $KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ in Benzol.

s in Gramm	Δ in Graden	M	c	L
0·1985	0·099	390	0·035 n	30 cm³ Benzol
0·2142	0·098	425	0·037 n	
0·2462	0·113	424	0·043 n	
0·4077	0·173	459	0·071 n	

Hier nimmt die Teilchengrösse erheblich mit der Konzentration zu. Der Anfangswert deckt sich aber mit dem Molekulargewicht des Dimeren $[KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2 = 384$, das demgemäss vorwiegend bei grösserer Verdünnung vorhanden ist, bei höheren Konzentrationen jedoch zu Assoziationen neigt. Mit dieser Tendenz muss es auch zusammenhängen, dass die Lösungen der Solvatschmelze das Monosolvat 4fach aggregiert enthalten. Die Gegenwart freien Zinkäthyls kann nicht die Ursache hiervon sein, denn besondere Versuche, bei denen die Lösungen des Monosolvats mit Zinkäthyl versetzt wurden, ergaben, dass dieses im wesentlichen sich normal osmotisch auswirkt und somit keine nennenswerten Assoziationen des Dimeren $[KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$ bedingt. Die Erscheinung, dass das Monosolvat, das aus der Solvatschmelze in die Lösung gelangt, 4fach assoziiert ist, während das isolierte Präparat sich in vergleichbaren Konzentrationen bis zum Dimeren aufteilt, möchten wir darauf zurückführen, dass bei der Herstellung des reinen Monosolvats höhere Temperaturen (bis 100°) angewandt wurden, was wohl gleichzeitig eine Desaggregierung des ursprünglich vorhandenen Viererkomplexes $[KC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_4$ zur Folge hatte.

Zur Vervollständigung des Bildes dehnten wir unsere Versuche auch auf das von A. v. GROSSE[1]) beschriebene Rubidiumäthyl-Zinkäthylsolvat $RbC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ aus. Wir konnten zunächst in Be-

[1]) A. v. GROSSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2646. 1926.

stätigung seiner Angaben feststellen, dass bei der Einwirkung von Rubidiummetall auf Zinkäthyl gleichfalls zwei nicht miteinander mischbare Schichten entstehen, von denen die obere leicht bewegliche nur Spuren von Rubidiumäthyl enthält und wie die entsprechenden Schichten der Natrium- und Kaliumäthyl-Zinkäthylsysteme nicht den elektrischen Strom leitet, während die untere zähe, in welcher auf 1 Mol RbC_2H_5 1·33 Mol $Zn(C_2H_5)_2$ kommen, eine ähnliche Leitfähigkeit wie die Natriumäthyl-Zinkäthyllösung besitzt. Einen Vergleich der verschiedenen Alkalimetallalkyle bezüglich ihrer Leitfähigkeit ermöglicht Tabelle 8.

Tabelle 8. Molare Leitfähigkeiten der Alkalimetalläthyle in Zinkäthyl[1]).

	c	Molare Leitfähigkeit	F. P. in Graden
LiC_2H_5 gelöst in $Zn(C_2H_5)_2$	3·13 n	$\mu_{50} = 0{\cdot}13$	unter — 10°
NaC_2H_5 „ „ $Zn(C_2H_5)_2$	4·44 n	$\mu_{50} = 4{\cdot}01$	27°
KC_2H_5 „ „ $Zn(C_2H_5)_2$	5·41 n	$\mu_{50} = 6{\cdot}49$	71°
RbC_2H_5 „ „ $Zn(C_2H_5)_2$	5·52 n	$\mu_{50} = 9{\cdot}39$	43°

Man ersieht daraus, dass das Rubidiumäthyl entsprechend der früher formulierten Regel am ausgesprochensten Salzcharakter besitzt, denn einmal hat es die grösste Leitfähigkeit, zum anderen ist es am wenigsten mit Zinkäthyl mischbar. Der Schmelzpunkt des von uns erhaltenen RbC_2H_5-Solvats ist viel niedriger als von A. v. Grosse angegeben (etwa 70°) und passt somit auch nicht so gut in die obige Reihenfolge. Woran diese Abweichung liegt, können wir noch nicht angeben, vielleicht spielen hier Polymorphiephänomene mit hinein.

Die kryoskopisch durchgeführten Molgewichtsbestimmungen an der Unterschicht finden sich in Tabelle 9. Aus den gefundenen Daten errechnet sich das mittlere Molgewicht zu $M = 344$. Die Zerlegung der ursprünglichen Aggregation 6 $RbC_2H_5 \cdot 8\,Zn(C_2H_5)_2$ in fünf Teilchen liefert den hiermit befriedigend übereinstimmenden Wert 335, wobei nur folgende Formulierung möglich ist:

$$6\,RbC_2H_5 \cdot 8\,Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow 3[RbC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2 + 2Zn(C_2H_5)_2.$$

[1]) Hier ist die ungefähre Übereinstimmung der Viscositäten vorausgesetzt. Gleiche Konzentrationen waren wegen der beschränkten Löslichkeiten nicht herstellbar.

Tabelle 9. Rubidiumäthyl-Zinkäthyl in Benzol.

s in Gramm	Δ in Graden	M	c	L
0·2217	0·121	357	0·026 n	30 cm³ Benzol
0·2369	0·136	339	0·028 n	
0·3723	0·215	337	0·044 n	

Dass hierbei das Monosolvat, und zwar als Dimeres neben Zinkäthyl auftritt, ergibt sich aus der Beständigkeit desselben (Darstellung aus dem Schmelzsolvat im Hochvakuum) und aus der kryoskopischen Untersuchung (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10. Monosolvat $RbC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ in Benzol.

s in Gramm	Δ in Graden	M	c	L
0·1948	0·084	451	0·027 n	30 cm³ Benzol
0·2841	0·098	564	0·039 n	

Für das Molekulargewicht der Verbindung $[RbC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$ berechnet sich der Wert 476. Man sieht auch hier eine starke Neigung zur Assoziation, was wiederum wie die obigen Fälle die früheren Schlussfolgerungen bestätigt.

Experimentelles.

Sämtliche Versuche mussten naturgemäss wie bisher unter peinlichstem Luftabschluss durchgeführt werden. Wir arbeiteten daher wieder in einer Stickstoffatmosphäre. Den Stickstoff reinigten wir in einer nach Kautsky und Thiele[1]) gebauten Anlage, nur verwendeten wir als Waschflüssigkeit alkalische Pyrogallollösung, da nach unseren Beobachtungen die Hyposulfitlösung an den Stickstoff nicht entfernbare Verunreinigungen abgab. Die Gummiteile, die mit der Lauge in Berührung kommen konnten, wurden zum Schutz mit Quecksilber überschichtet. Ausserdem erwies es sich als zweckmässig, zur Sicherheit doch noch ein Rohr mit Kupferspiralen anzuschalten, die, auf dunkle Rotglut erhitzt, noch merklich anliefen und somit noch Sauerstoff absorbierten. So gereinigt gab der Stickstoff keine Reaktion mit dem Weinlandschen Reagens mehr[2]).

Aufbewahrung, Umfüllung, Filtration usw. der Lösungen erfolgte im wesentlichen wie früher. Im folgenden werden daher nur die Apparate beschrieben, die neu konstruiert wurden.

[1]) H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. Ch. 152, 342. 1926. [2]) Binder und Weinland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 256. 1913.

Für das Arbeiten mit den höherschmelzenden Solvaten des Kalium- und Rubidiumäthyls wurde das bisher benutzte Glasrostgefäss wie beistehend abgeändert (vgl. Fig. 3).

In dem senkrechten Rohr, das oben mit einem Ansatz zum Anschluss an die Stickstoffleitung versehen war, wurde die Präparation vorgenommen, wobei sich das Metall in einem Korb von verzinktem Eisendraht befand, der erfahrungsgemäss nicht angegriffen wird. Dieser Korb war wie der frühere Glasrost an einem Glasstab befestigt, der an dem Schliffstopfen angeschmolzen war. Der Abstand Korb—Gefässboden war so bemessen, dass das Metall nicht mehr mit der

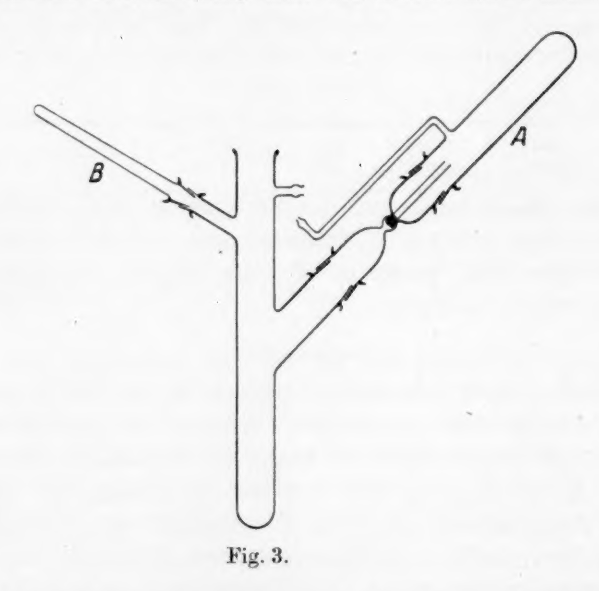


Fig. 3.

abtropfenden Schmelze in Berührung kam. Durch Einstellen in ein Paraffinbad konnte die Reaktion bei der erforderlichen Temperatur durchgeführt werden. War diese beendet, so wurde das Metall aus der Flüssigkeit herausgezogen und der ganze Apparat um 135° gedreht, so dass die Lösung in den seitlichen Ansatz, der ein Asbestfilter enthielt, hineinlief. Um die dort gegebenenfalls erstarrte Substanz wieder zu verflüssigen, wurde der Apparat in der neuen Stellung im Paraffinbad wieder entsprechend erwärmt, worauf die Schmelze durch das Filter in das Gefäss *H* gelangte. Nach Beendigung der ganzen Operation konnte der Apparat leicht auseinandergenommen werden, da die einzelnen Teile, wie aus der Figur zu ersehen,

durch Schliffe verbunden waren, die mit wasserfreier Lanoline gedichtet und durch Spiralfedern zusammengehalten wurden. Für die Rubidiumäthylpräparation war ein weiterer Ansatz *B* zur Aufnahme der Ampulle mit dem Rubidiummetall vorgesehen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in der gleichen Apparatur, wie beim Zinkäthyl beschrieben[1]), durchgeführt. Die Zinkäthylsolvate wurden wie dort in Wägekügelchen zugegeben und nur beim Lithiumäthyl musste anders verfahren werden. Da dieses nämlich nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln als solches zur Wägung gebracht werden kann, wurde eine konzentrierte benzolische Lösung bereitet, von der zur Titerbestimmung und Messung jeweils 5 cm³ abpipettiert und durch den in Fig. 3[1]) gestrichelt gezeichneten Trichter in den Apparat eingefüllt wurde. Die Füllung der in der zitierten Abhandlung abgebildeten Pipette erfolgte ebenso wie alle anderen Handhabungen unter peinlichstem Luftabschluss in der früher angegebenen Weise[2]).

Auch bezüglich der Messung der Leitfähigkeit, Viscosität und Dichte braucht nur auf die früheren Mitteilungen hingewiesen zu werden[3])[2]).

Lithiumäthyl: Bei der Darstellung des Lithiumäthyls nach Schlenk stellten wir das Reaktionsgefäss in einen Rückflusskolben mit siedendem Chloroform. Auf diese Weise konnten wir konstant eine Temperatur von 61° innehalten, was die Erzielung sehr guter Präparate ermöglichte. Zur Isolierung bedienten wir uns des in Fig. 4 wiedergegebenen Doppelschlenkgefässes von etwa 200 cm³ Kapazität. Die auf etwa 60° erwärmte Reaktionslösung wurde in *A* hineinfiltriert, dieses sodann nach Abschmelzen der Ansätze *b* und *c* mit Eiskochsalz gekühlt und darauf einschliesslich *B* evakuiert. Hierauf wurde *A* auf etwa 40° erwärmt und *B* gekühlt, wodurch erreicht wurde, dass der grösste Teil des Benzols abdestillierte und das Lithiumäthyl sich nun in schönen Kristallen abschied. Nach Öffnen des Gefässes unter Stickstoff wurde zum Auswaschen dreimal über Natrium getrockneter Petroläther hineinge-

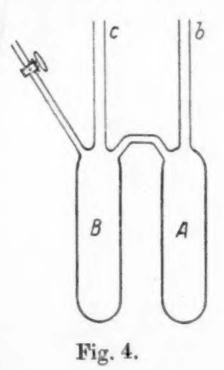


Fig. 4.

[1]) Fr. Hein und H. Schramm, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 412. 1930. [2]) Fr. Hein und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **141**, 161. 1924. [3]) Fr. Hein und H. Schramm, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 412. 1930.

hebert — immer nach vorsichtigem Abhebern der über dem Lithiumäthyl stehenden Flüssigkeit und unter dauernder Eiskühlung — und endlich das Präparat bei etwa 35° im Vakuum getrocknet.

Zur Lösung wurde reinstes thiophenfreies und mit Natrium behandeltes Benzol verwandt. Für die Titration wurden abgemessene Proben der Lösung mit Wasser zersetzt und das Lithiumhydroxyd wie üblich titriert.

Das zur Umsetzung mit Zinkäthyl benötigte flüssige Lithiumamalgam wurde nach KERP[1]) hergestellt. Den dort angegebenen Apparat modifizierten wir zwecks völliger Vermeidung von Oxydation derart, dass Einlauftrichter und Vorlage des Elektrolysiergefässes mit Gummistopfen verschlossen wurden, die unter anderem auch Zu- bzw. Ableitungen für Stickstoff trugen[2]). Auch das Umfüllen des Amalgams in die Reaktionsgefässe erfolgte unter Stickstoff. Es folgen die Messungen.

Tabelle 11. Zinkäthyl in Benzol + Li-Amalgam (flüssig).

s	t in Minuten	Δ in Graden	M	L
0·1625 g $Zn(C_2H_5)_2$	—	0·495	128	15 cm³ Benzol
Lithiumamalgam (flüssig, im Überschuss)	10	0·505	125	
	45	0·495		
	170	0·500		
	295	0·425		
	390	0·430		
	480	0·406		
	1275	0·375		
	1340	0·344		
	1420	0·370		
	1520	0·357		
	1675	0·309		
	1805	0·288		
	1910	0·267		
	2685	0·151		
	2835	0·140		
	3010	0·146		
	3130	0·157		
	3235	0·175		
	4150	0·172		
	4600	0·177	338	

Natriumäthyl: Zur Darstellung des Natriumäthyl-Zinkäthylmonosolvats wurden 5 g der Unterschicht des NaC_2H_5—$Zn(C_2H_5)_2$-Systems (durch Einwirkung von Natriummetall auf Zinkäthyl bei 30°

[1]) W. KERP, Z. anorg. Ch. 17, 284. 1898. 25, 1. 1900. [2]) Vgl. auch Dissertation von H. SCHRAMM, Leipzig 1930.

erhalten) an der Hochvakuumpumpe so lange auf 50° (Paraffinbad) erwärmt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war (6 Stunden). Der Rückstand schmolz nach dem Erstarren wie gesagt erst wieder ab 44°. Die Analysenproben wurden bei 50° entnommen:

1. 0·5072 g Substanz verbrauchten 29·13 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl (mit Phenolphthalein als Indicator) und lieferten 0·4388 g $Zn_2P_2O_7$.

2. 0·4114 g Substanz verbrauchten 25·72 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl und ergaben 0·3574 g $Zn_2P_2O_7$.

NaC_2H_5-$Zn(C_2H_5)_2$, ber. 29·65% NaC_2H_5, 70·35% $Zn(C_2H_5)_2$,
gef. 29·89, 30·00, 70·08, 70·36.

Für die Isolierung der niedriger schmelzenden Modifikation des Monosolvats wurde der beistehende Apparat (Fig. 5) benutzt. Zur Kristallisation diente ein Hahntrichter mit seitlichem Ansatz, durch den das Primärsolvat einschliesslich Oberschicht eingeführt wurde. Die Durchmischung der Schichten ermöglichte der mit Quecksilberdichtung versehene Rührer R. Durch den Verschlussstopfen führte ausserdem eine Zuleitung für Stickstoff. Die Temperatur der Lösung wurde durch eine Kühlschlange aus Blei reguliert.

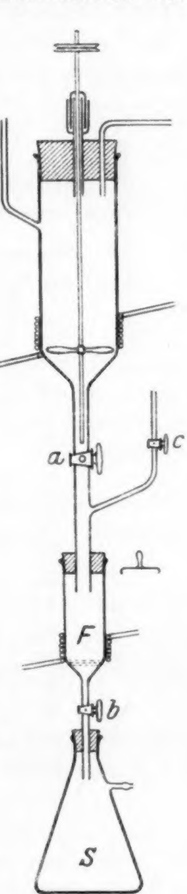


Fig. 5.

Nach Beendigung der Kristallisation wurde der Kristallbrei durch den Hahn a in die Hahnfritte F abgelassen und hierauf, nachdem a geschlossen und b geöffnet worden war, durch c Stickstoff, der zuvor eine mit Eiskochsalz gekühlte Spirale passiert hatte, 4 Stunden lang durch die Masse gedrückt. Währenddessen wurde auch die Frittenzone von aussen mittels Bleischlange gekühlt. Auf diese Weise wurde nicht nur das anhaftende Zinkäthyl völlig abgepresst, sondern auch die Trocknung des Präparats erzielt. Zum Schluss wurde der Apparat auseinandergenommen, wobei der Stickstoff von S durch die Fritte nach F strömte, und die zuvor tarierte Hahnfritte sofort verschlossen und gewogen.

Zur Analyse wurde das Filterrohr wieder auf eine Saugflasche gesetzt, die Substanz mit Benzol gelöst und dann vorsichtig mit Alkohol, schliesslich mit Wasser zersetzt.

1·3148 g Substanz verbrauchten 69·90 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl und lieferten 1·1305 g $Zn_2P_2O_7$.

Gef. 27·66% NaC_2H_5 und 69·65% $Zn(C_2H_5)_2$.

Die Messung der Viscosität wurde bei 30° in derselben Weise wie beim Zinkäthyl durchgeführt[1]). Die Auslaufzeiten waren 18·4, 18·2, 18·4, 18·0, 18·7, 18·3, 18·0, 18·2, 18·6, 18·2 sec, woraus sich als Mittel 18·3 sec berechnen. Zur Berechnung von η wurde die von SEGITZ[2]) ermittelte Dichte der Schmelze $D = 1{\cdot}234$ benutzt.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der benzolischen Lösung der Unterschicht wurde ein tariertes Leitschlenkgefäss[3]) mit flüssigem Primärsolvat beschickt, gewogen und dann nach jeder Messung genau 2 cm³ reinstes, über Natrium getrocknetes Benzol hinzugefügt. Die Messungen wurden im Thermostaten bei 20° durchgeführt.

Tabelle 12.

Leitfähigkeit des $NaC_2H_5 \cdot 1{\cdot}84\ Zn(C_2H_5)_2$ in Benzol.

s	c	z	μ
4·1153 g $NaC_2H_5 . Zn(C_2H_5)_2$	4·43 n	101·1 · 10⁻⁴	2·282
2 cm³ Benzol	2·77 n	46·44 · 10⁻⁴	1·677
4 „ „	2·02 n	29·45 · 10⁻⁴	1·458
6 „ „	1·59 n	19·90 · 10⁻⁴	1·252
8 „ „	1·31 n	13·94 · 10⁻⁴	1·064
10 „ „	1·11 n	9·83 · 10⁻⁴	0·886
12 „ „	0·965 n	7·13 · 10⁻⁴	0·739
14 „ „	0·853 n	5·19 · 10⁻⁴	0·610
16 „ „	0·765 n	3·82 · 10⁻⁴	0·499
18 „ „	0·693 n	2·79 · 10⁻⁴	0·403
20 „ „	0·634 n	1·99 · 10⁻⁴	0·314
22 „ „	0·584 n	1·49 · 10⁻⁴	0·255
24 „ „	0·541 n	1·09 · 10⁻⁴	0·201
26 „ „	0·504 n	0·786 · 10⁻⁴	0·156
28 „ „	0·472 n	0·555 · 10⁻⁴	0·118
30 „ „	0·444 n	0·388 · 10⁻⁴	0·0874
32 „ „	0·419 n	0·269 · 10⁻⁴	0·0642
34 „ „	0·396 n	0·197 · 10⁻⁴	0·0497
36 „ „	0·376 n	0·134 · 10⁻⁴	0·0356
38 „ „	0·358 n	0·098 · 10⁻⁴	0·0274

(c = Natriumäthylkonzentration.)

[1]) Z. physikal. Ch. loc. cit. [2]) F. A. SEGITZ, Diss. Leipzig 1925. [3]) FR. HEIN und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. loc. cit.

Für die Bestimmung des Verteilungszustandes des Natriumäthyls in der verdünnten nichtleitenden Oberschicht wurden folgende Vergleichslösungen von Triphenylmethan[1]) in Zinkäthyl hergestellt:

1. 0·3657 g $(C_6H_5)_3CH$ in 5·5447 g $Zn(C_2H_5)_2$ entspr. 0·33 Mol/Liter
2. 0·1233 g $(C_6H_5)_3CH$ „ 5·9061 g $Zn(C_2H_5)_2$ „ 0·10 „
3. 0·0371 g $(C_6H_5)_3CH$ „ 6·0263 g $Zn(C_2H_5)_2$ „ 0·03 „

Von jeder dieser Vergleichslösungen wurden einige Tropfen in den einen Schenkel von drei der Fig. 6 entsprechenden Gefässchen unter Stickstoff eingefüllt, während der andere Schenkel mit wenigen Tropfen der Oberschicht in gleicher Weise beschickt wurde. Durch wechselweises Evakuieren und Zugeben von Stickstoff liessen sich so bei geeigneter Dosierung die unteren Teile der Schenkel bis in die Kapillaren hinein restlos mit Flüssigkeit füllen. Hierauf wurden die Gefässe, nachdem die Lösungen mit Ätherkohlensäurekühlung zum Erstarren gebracht waren, evakuiert und abgeschmolzen. Alsdann wurde die Verschiebung der Menisken, deren Anfangsstand mittels Glasmessers fein markiert war, mikroskopisch mittels Okularmikrometer beobachtet. Nach 3 Tagen waren folgende Veränderungen eingetreten.

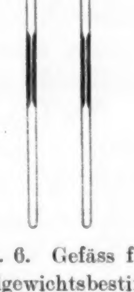


Fig. 6. Gefäss für Molgewichtsbestimmung durch Dampfdruckvergleich.

1. Lösung + 40 Teilstriche, 2. Lösung — 10 Teilstriche, 3. Lösung — 23 Teilstriche.

Aus dem Diagramm Konzentration-Meniskenänderung wurde graphisch die Konzentration der Lösung gleicher Tension zu 0·14 interpoliert und daraus und aus dem bekannten NaC_2H_5-Gehalt der Oberschicht (6·7652 Gramm/Liter) das Molgewicht desselben berechnet.

Zur Feststellung der Monomolarität des Triphenylmethans im Zinkäthyl wurden die Dampfdrucke einer Lösung, die auf 100 g Lösungsmittel $m = 22·367$ g Triphenylmethan enthielt, bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Daraus und aus den zugehörigen früher gemessenen Dampfdrucken des Zinkäthyls[2]) konnten wir dann in bekannter Weise nach der

[1]) Triphenylmethan wählten wir wegen seiner geringen Flüchtigkeit und Indifferenz, was bei der guten Löslichkeit ein bequemes Arbeiten ermöglichte. Das Präparat war zuvor mehrmals umkristallisiert, dann über Phosphorpentoxyd getrocknet worden und schmolz bei 93°. [2]) Vgl. Fr. Hein und H. Schramm, loc. cit.

Formel $M = Mo \frac{m \cdot p'}{100\,(p - p')}$ das Molgewicht ermitteln. Mo = Molgewicht des Lösungsmittels (Zinkäthyl = 123·5). Für p' (Dampfdruck der Lösung) und p (Zinkäthyl) wurden gemessen:

bei 60°: $p' =$ 93·0 mm. $p =$ 101·4 mm, daraus $M = 306$,
„ 70°: $p' =$ 138·4 „ $p =$ 151·4 „ „ $M = 294$,
„ 80°: $p' =$ 200·0 „ $p =$ 220·6 „ „ $M = 268$.

Berechnetes Molgewicht des $(C_6H_5)_3CH = 244·1$. Das Triphenylmethan ist also schon in dieser konzentrierten Lösung ($c = 1·11\ n$) praktisch monomolekular dispergiert und muss das daher um so mehr in der verdünnten Lösung ($c = 0·14$ norm.) sein, die mit der NaC_2H_5-Lösung isoton war.

Kaliumäthyl: Die KC_2H_5-Lösungen wurden wegen der hohen Schmelztemperatur (über 70°) in dem S. 248 wiedergegebenen Gefäss hergestellt, das es ermöglichte, die Filtration und Umfüllung des Solvats ohne merkliche Konzentrationsveränderungen durch Zinkäthylverdampfung durchzuführen[1]).

Es folgen die Analysen der verschiedenen Lösungen: 0·2288 g Substanz verbrauchten 8·12 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl, 0·2428 g Substanz desgleichen 8·55 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl und ergaben 0·2295 g $Zn_2P_2O_7$, 0·2432 g Substanz desgleichen 8·77 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl.

Von einem weiteren Präparat verbrauchten 0·2057, 0·2569 und 0·2222 g Substanz 7·13, 9·25 und 7·99 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl.

Daraus berechnen sich im Mittel 24·12% KC_2H_5 und 76·54% $Zn(C_2H_5)_2$. Die Überführung des Primärsolvats in das Monosolvat wurde wie beim Natriumäthyl durch Abdunsten des überschüssigen Zinkäthyls im Hochvakuum, aber bei 100° bewirkt, wobei Gewichtskonstanz nach 8 Stunden eintrat.

0·1776 g Subst. verbr. 9·20 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl u. ergaben 0·1431 g $Zn_2P_2O_7$
0·2047 g „ „ 10·77 „ $^1/_{10}$ „ HCl „ „ 0·1651 g $Zn_2P_2O_7$
0·2887 g „ „ 14·98 „ $^1/_{10}$ „ HCl „ „ 0·2328 g $Zn_2P_2O_7$
0·1384 g „ „ 7·26 „ $^1/_{10}$ „ HCl

Für $KC_2H_5 . Zn(C_2H_5)_2$ ber. KC_2H_5 35·5 $Zn(C_2H_5)_2$ 64·4
gef. KC_2H_5 35·30, 35·85 $Zn(C_2H_5)_2$ 63·78, 65·33
35·36, 35·75 65·32

---

[1]) Hierdurch erklärt sich auch die andere Zusammensetzung der früher untersuchten Lösungen (vgl. Petzschner, Diss. Leipzig 1924).

Rubidiumäthyl: Das zur Umsetzung erforderliche Rubidiummetall wurde nach HACKSPILL[1]) aus Rubidiumchlorid und Calciummetall in einer von A. v. GROSSE[2]) angegebenen Apparatur hergestellt.

Die Reaktion mit dem Zinkäthyl wurde bei 65° in dem S. 248 beschriebenen Apparat bewerkstelligt. Die Analysen wurden wie die der anderen Alkalialkyle durchgeführt.

Präp. I 0·3464 g Unterschicht verbr. 12·32 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl
und ergaben 0·2527 g $Zn_2P_2O_7$
0·2860 g Unterschicht verbr. 10·21 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl
und ergaben 0·2101 g $Zn_2P_2O_7$
Präp. II 0·1537 g Unterschicht verbr. 5·43 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl
0·2064 g Unterschicht verbr. 7·47 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl
„ III 0·3503 g Unterschicht verbr. 12·67 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl
und ergaben 0·2534 g $Zn_2P_2O_7$

Daraus berechnete mittlere Zusammensetzung 41·04% RbC_2H_5, 59·06% $Zn(C_2H_5)_2$, in summa 100·1%.

Das Monosolvat wurde hieraus durch Erwärmen im Hochvakuum auf 75° hergestellt. Gewichtskonstanz binnen 7 Stunden.

0·2006 g Subst. verbr. 8·41 cm³ $^1/_{10}$ norm. HCl
0·2381 g „ „ 9·87 „ $^1/_{10}$ „ HCl u. ergaben 0·1507 g $Zn_2P_2O_7$
0·2783 g „ „ 11·57 „ $^1/_{10}$ „ HCl

Für $RbC_2H_5 . Zn(C_2H_5)_2$ ber. RbC_2H_5 48·12 $Zn(C_2H_5)_2$ 51·88
48·02, 47·48, $Zn(C_2H_5)_2$ 51·27
47·60

Von zwei Präparaten wurde das spez. Gewicht der Unterschicht ermittelt. 1·2736 g Substanz waren bei 20° raumgleich mit 0·8259 g H_2O. $d_{20} = 1·540$.

1·4620 g Substanz bei der gleichen Temperatur raumgleich mit 0·9483 g H_2O. $d_{20} = 1·540$.

Leitfähigkeit: Es wurden gemessen bei 20° $x = 2·268 \cdot 10^{-2}$, bei 30° $x = 2·867 \cdot 10^{-2}$, bei 50° $x = 5·184 \cdot 10^{-2}$. Bei 20 bzw. 30° war die Schmelze unterkühlt.

Zusammenfassung.

Die bisherigen Arbeiten über die Elektrolytnatur der Alkalimetallalkyle hatten zu der Auffassung geführt, dass diese in den leitenden konzentrierten Metallalkyllösungen nicht nur solvatisiert

[1]) L. HACKSPILL, C. r. **141**, 106. 1905. Bl. Soc. chim. France (4) **9**, 446. 1911.
[2]) A. v. GROSSE, loc. cit.

sind, sondern dass auch die Solvate wegen der Isolatornatur der lösenden Metallalkyle noch zu höheren Komplexen vereinigt sind. Diese Auffassung konnte in vorstehender Arbeit durch direkte Untersuchung des Verteilungszustandes bestätigt werden.

Im einzelnen wurde kryoskopisch zunächst festgestellt, dass Lithiumäthyl in Benzol erheblich (6- bis 7fach) assoziiert ist, was auf seinen polaren Charakter zurückzuführen ist.

Weiterhin wurde die Solvatation des Lithiumäthyls mit Zinkäthyl direkt messend verfolgt und gleichzeitig ermittelt, dass das Solvat sich tatsächlich zu höheren Komplexen aggregiert.

Die Untersuchungen der Zinkäthylsolvate des Natriumäthyls, Kaliumäthyls und Rubidiumäthyls ergaben, dass diese in Benzol ebenfalls assoziiert sind. Die Lösungen der reinen Monosolvate enthielten allgemein Dimere der Formel $[MeC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2]_2$.

Das fehlende Leitvermögen der verdünnten Natriumäthyllösung in Zinkäthyl (Oberschicht) wurde gemäss obiger Auffassung auf Mangel an höheren Solvatkomplexen zurückgeführt. In Übereinstimmung hiermit ergab die Methode der isothermen Destillation (BARGER-RAST), dass das Natriumäthyl in dieser verdünnten Lösung monomolekular enthalten ist. Zum Vergleich dienten hier Lösungen von Triphenylmethan in Zinkäthyl, nachdem aus direkten Dampfdruckmessungen ermittelt war, dass das Triphenylmethan in dem in Frage kommenden Konzentrationsbereich darin praktisch monomolekular dispergiert ist.

Gemessen wurde ferner das Leitvermögen des Natriumäthyl-Zinkäthylsolvats in Benzol, wobei sich der erwartete Abfall des molaren Leitwertes mit der Verdünnung ergab, sowie die Viscosität der Solvatschmelze.

Schliesslich wurde auch die Elektrolytnatur des Rubidiumäthyls durch Ermittlung der Leitfähigkeit seiner Zinkäthyllösung bestätigt. Das Rubidiumäthyl besitzt danach von allen bisher untersuchten Alkalimetallalkylen am ausgesprochensten Salzcharakter.

Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten?

Von

N. A. Puschin und I. I. Rikovski.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 30.)

R. KREMANN und seine Schüler haben mehrere Schmelzdiagramme binärer Systeme ausgearbeitet, auf welchen der mittlere Teil durch eine horizontale Gerade zwischen zwei eutektischen Punkten dargestellt ist, die auf eine chemische Verbindung zwischen den Komponenten hinweist. Die Autoren dieser Abhandlung haben sich die Aufgabe gestellt zu prüfen, ob solche Schmelzdiagramme existieren. In keinem von den kontrollierten Systemen konnte der oben angeführte Typus des Schmelzdiagramms bestätigt werden. Deswegen glauben die Autoren, dass dieser Typus, wenn er überhaupt praktisch besteht, sehr selten sein muss.

Auf den Zustandsdiagrammen binärer Systeme, welche mittels der thermischen Analyse ausgearbeitet sind, wird eine bestimmte Verbindung der Komponenten oft durch ein offenes Maximum mit zwei eutektischen Punkten zu beiden Seiten dargestellt. Wenn die gebildete Verbindung beim Schmelzen teilweise in die Komponenten zerfällt, hat das Maximum einen flachen Charakter. Wenn jedoch der Dissoziationsgrad der Verbindung beim Schmelzen sehr gross ist, und die Temperatur der beiden eutektischen Punkte untereinander, sowie auch der Schmelztemperatur der bestimmten Verbindung gleich ist, so ist der mittlere Ast des Diagramms durch eine Gerade dargestellt, welche der Konzentrationsachse parallel ist. Solche Fälle sollen natürlich sehr selten sein, man kann sich dieselben aber theoretisch vorstellen. R. KREMANN[1]) ist es im Jahre 1904 gelungen, so einen Fall auf dem Diagramm des Systems *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin zu beweisen. Später hat er mit seinen Mitarbeitern eine ganze Reihe von Diagrammen dieser Art ausgearbeitet, und zwar in den Systemen 1, 2, 4-Dinitrophenol—β-Naphthylamin[2]), *m*-Nitrophenol—Benzamid[3]), *m*-Dinitrobenzol—*o*- und *m*-Phenylendiamin, *p*-Nitrosodimethylanilin—Akridin, *p*-Dinitrobenzol—*p*-Phenylendiamin[4]), *p*-Ni-

[1]) KREMANN, Monatsh. Ch. **25**, 1283. 1904. [2]) KREMANN und GRASSER, Monatsh. Ch. **37**, 133, 752. 1916. [3]) KREMANN und AUER, Monatsh. Ch. **39**, 462. 1918. [4]) KREMANN und STROHSCHNEIDER, Monatsh. Ch. **39**, 525. 1918.

trosodimethylanilin—Benzamid, β-Naphthylamin—Triphenylcarbinol[1]), *m*-Oxybenzaldehyd—Pikrinsäure[2]), Benzophenon—Pikrinsäure[3]). Schon die Tatsache, dass viele derartige Diagramme bestehen, erweckt einige Zweifel über ihre Richtigkeit, da, wie oben erwähnt wurde, die Vorbedingung ihres Bestehens die Gleichheit, in den Grenzen der Versuchsfehler, beider eutektischen Temperaturen untereinander sowie mit der Schmelztemperatur der gebildeten Verbindung ist.

Zur Erklärung der oben erwähnten Diagramme, welche von Kremann und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet wurden, sind zwei Voraussetzungen möglich: entweder es besteht tatsächlich der mittlere Ast auf dem Diagramm, dann sind aber die eutektischen Temperaturen und die Schmelztemperatur der Verbindung nicht ganz gleich, und der mittlere Ast hat keine horizontale Richtung; oder es existiert der mittlere Ast des Diagramms überhaupt nicht, dann existiert auch die ihm entsprechende Verbindung nicht.

Im letzten Falle lässt sich die Tatsache, dass Kremann und seine Mitarbeiter einen horizontalen Teil auf dem Zustandsdiagramm erhielten, damit erklären, dass sie die Temperatur der primären Kristallisation von Mischungen bestimmten, die sich in unterkühltem oder in teilweise zersetztem Zustande befanden. In Wirklichkeit sollte jedoch in diesen Fällen das Zustandsdiagramm durch zwei Äste dargestellt sein, welche sich in einem einzigen eutektischen Punkte schneiden.

Sollte sich diese Voraussetzung bestätigen, könnten die Verbindungen, welche Kremann fand, auch im metastabilen Zustande nicht existieren, da der horizontale Ast am Diagramm nur das Resultat einer ungenauen Bestimmung der primären Kristallisation der Mischungen wäre.

Wie aus dieser Arbeit zu ersehen ist, hat sich diese letzte Voraussetzung in vielen Fällen auch bestätigt.

Zwecks genauerer Ausarbeitung der Diagramme wurde in dieser Arbeit in allen Fällen, wo es möglich war, nicht nur die Anfangs- und Endtemperatur der Kristallisation der Mischungen bestimmt, sondern, der Kontrolle wegen, auch die Anfangs- und Endtemperatur des Schmelzens, was bei den durchsichtigen Mischungen ziemlich gute Resultate ergibt und ausserdem die ganze Abkühlungskurve.

---

[1]) Kremann und Wlk, Monatsh. Ch. **40**, 65, 243. 1919. [2]) Kremann und Pogantsch, Monatsh. Ch. **44**, 170. 1923. [3]) Kremann und Marktl, Monatsh. Ch. **41**, 43. 1920.

In den folgenden Tabellen bedeutet

t_1 die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung,

t_2 die Temperatur der eutektischen Kristallisation,

t_3 die Temperatur des Verschwindens der letzten Kristalle,

z die Dauer der eutektischen Kristallisation für 1 g Substanz in Minuten ausgedrückt.

1. *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin.

2. *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin.

Bei der Bestimmung des Gleichgewichts in den aus isomeren Dinitrobenzolen und 1, 2, 4-Dinitroluol mit isomeren Phenylendiaminen zusammengesetzten Systemen fanden Kremann und Strohschneider[1]), dass alle Kombinationen der angeführten Stoffe bis auf drei in kristallinischem Zustande mechanische Mischungen darstellen, da ihre Zustandsdiagramme aus zwei Ästen bestehen, welche sich in einem eutektischen Punkte schneiden.

Drei Kombinationen, nämlich *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin, *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin und *p*-Dinitrobenzol—*p*-Phenylendiamin bilden nach Kremann und Strohschneider Ausnahmen. In diesen Systemen bestehe das Zustandsdiagramm aus drei Ästen, wobei der mittlere eine horizontale Richtung hat, da beide eutektischen Punkte, in welchen sich der mittlere Ast und die Seitenäste schneiden, ein und derselben Temperatur entsprechen. Daraus schliessen die Autoren, dass der mittlere Ast auf die Ausscheidung einer bestimmten Verbindung in kristallinischem Zustande hindeutet, die beim Schmelzen stark dissoziiert. Was die Zusammensetzung der Verbindungen betrifft, sind sie der Meinung, dass den zwei letzteren Kombinationen die Zusammensetzung $1D:2Ph$, der ersten die Zusammensetzung $3D:2Ph$ entspricht.

Der vollkommen horizontale Charakter des mittleren Astes, sowie die oben erwähnte Tatsache, dass alle anderen Kombinationen der isomeren Dinitrobenzole und des 1, 2, 4-Dinitrotoluols mit den isomeren Phenylendiaminen keine Verbindungen eingehen, liessen uns an der Richtigkeit der drei letzten Diagramme zweifeln, so dass wir beschlossen haben, sie nochmals auszuarbeiten.

Bei längerem Erwärmen oder Überhitzen des *m*-Dinitrobenzols mit den Phenylendiaminen zersetzen sich die Mischungen merklich.

[1]) Kremann und Strohschneider, loc. cit.

Deshalb muss man für jede Konzentration eine frische Mischung anwenden und vorsichtig arbeiten, um ein Überhitzen zu vermeiden. Die Resultate der Untersuchung sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben und graphisch in der Fig. 1 dargestellt.

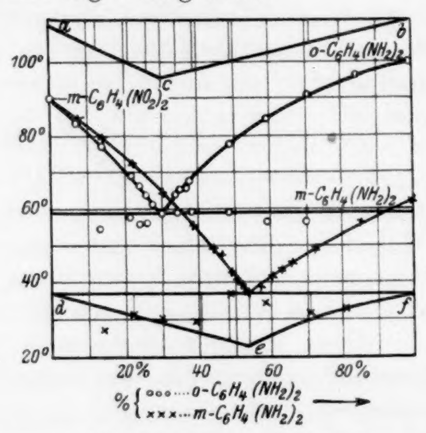


Fig. 1. Zustandsdiagramme binärer Systeme: *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin und *m*-Dinitrobenzoi—*m*-Phenylendiamin.

Tabelle 1. *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozente *o*-Phenylendiamin	0	6·7	13·9	21·7	24·3	25·8	27·8	30·0	32·2
t_1	89	84	77	69	66	63·5	61	59	60
t_2	—	—	54	57	55	56	58	59	59
z	—	—	1·7	2·1	—	2·4	—	2·9	—

Gewichtsprozente *o*-Phenylendiamin	33·7	35·3	36·8	39·2	49·2	60·1	72·1	85·3	100
t_1	63	64	65	67	77	84	91	96	100
t_2	59	59	59	59	59	56	55	52	—
z	2·6	—	—	2·4	2·0	1·4	1·0	—	—

Tabelle 2. *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin.

Gew.-Proz. *m*-Phenylendiamin	0	6·7	13·9	21·7	30·0	39·2	43·1	46·5	49·1	50·1
t_1	89	85	79	71·5	63	54·5	48	44·5	41·5	40·5
t_2	—	—	27	31	30	29	35	37	37	37
z	—	—	—	1·0	1·5	2·0	—	—	2·3	—

Gew.-Proz. *m*-Phenylendiamin	50·7	51·7	54·4	57·8	60·0	62·9	65·8	72·1	85·3	100
t_1	39·5	38	37	38	40	42	44	48	56	62
t_2	37	37	37	37	34	36	36	31	31	—
z	—	—	2·7	3·0	2·7	—	—	1·4	—	—

3. Benzamid—*m*-Nitrophenol.

Nach Kremann und Auer[1]) bildet Benzamid mit *p*-Nitrophenol eine bestimmte Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung.

[1]) Kremann und Auer, loc. cit.

Mit *o*-Nitrophenol bildet es mechanische Mischungen und mit *m*-Nitrophenol zeigt das Zustandsdiagramm einen mittleren horizontalen Ast in der Länge von 6 Gewichtsproz., was auf die Bildung einer beim Schmelzen leicht zersetzbaren Verbindung von höchstwahrscheinlich äquimolekularer Zusammensetzung hinweise. Das dritte Diagramm schien uns zweifelhaft, und wir haben es einer neuen Untersuchung unterworfen.

Da die geschmolzenen Mischungen von Benzamid mit *m*-Nitrophenol durchsichtig sind, so wurde in diesem System für jede Mischung nicht nur die Kristallisationstemperatur, sondern auch die Temperatur des vollständigen Schmelzens bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben und graphisch in Fig. 2 dargestellt.

Tabelle 3. Benzamid—*m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozente *m*-Nitrophenol	0	11·3	22·3	33·0	43·4	53·5	54·5	56·4	57·4
t_1	128	121	112·5	102	84	58	55	49	47
t_2	—	—	35	31	40	41	41	41	41
z	—	—	0·7	1·3	1·8	2·4	—	3·0	—

Gewichtsprozente *m*-Nitrophenol	58·4	59·3	61·4	63·3	65·2	68·1	72·8	82·2	91·1	100
t_1	43	41	46	50·5	53	59	68·5	81	89·5	96
t_2	41	41	41	41	41	41	39	33	—	—
z	3·3	3·4	—	3·0	—	—	1·7	1·1	—	—

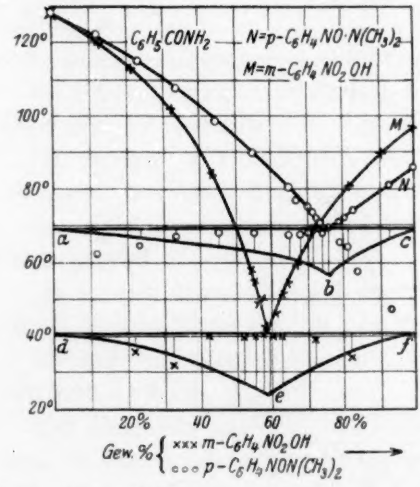


Fig. 2. Zustandsdiagramme binärer Systeme: Benzamid—*m*-Nitrophenol und Benzamid—*p*-Nitrosodimethylanilin.

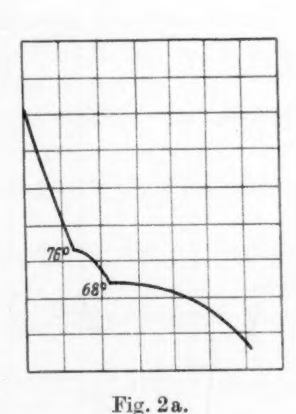


Fig. 2a.
Abkühlungskurve der Mischung.

4. Benzamid—p-Nitrosodimethylanilin.

Auch in diesem System gibt es nach Kremann und Vlk[1]) einen mittleren horizontalen Teil von 7 Gewichtsproz., welcher auf die Bildung einer Verbindung von 2 Mol p-Nitrosodimethylanilin: 1 Mol Benzamid hinweise, und zwar analog der ähnlichen Verbindung von p-Nitrosodimethylanilin mit Acetamid, auf welche die Autoren in derselben Arbeit hinweisen. Die Kontrolle dieses Systems ergab andere Resultate, wie man aus der Tabelle 4 und Fig. 2 ersieht.

Tabelle 4. Benzamid—p-Nitrosodimethylanilin.

Gew.-Proz. p-Nitrosodimethylanilin	0	12·1	23·7	34·5	45·4	55·4	65·1	67·9	69·8
t_1	128	123	115	107	98·5	89·5	80·5	77·5	76
t_2	—	63	65	67	68	68	68	68	68
z	—	0·3	0·5	0·8	1·0	1·2	1·5	—	1·8

Gew.-Proz. p-Nitrosodimethylanilin	71·3	72·5	74·4	76·2	78·8	80·6	83·2	93·5	100
t_1	74·5	72·5	71	69	71	72	74	81	85
t_2	68	68	68	69	65	63	58	47	—
z	2·0	—	2·3	2·6	—	1·6	1·2	0·6	—

5. Benzophenon—Pikrinsäure.

Kremann und Marktl[2]) untersuchten unter anderem auch die binären Systeme: Pikrinsäure–Acetophenon und Pikrinsäure–Benzophenon. Im ersten System stellten sie die Existenz einer äquimolekularen Verbindung fest, die bei der Schmelztemperatur (50°) in die

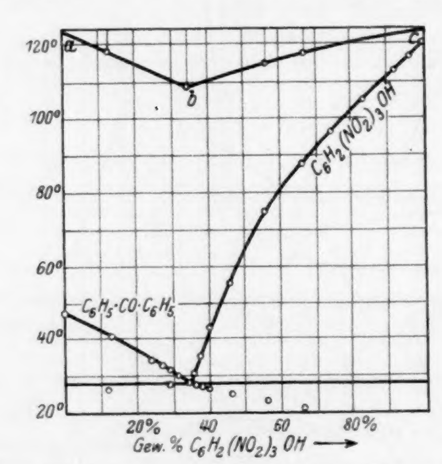


Fig. 3. Zustandsdiagramm des Systems Benzophenon—Pikrinsäure.

[1]) Kremann und Vlk, loc. cit. [2]) Kremann und Marktl, loc. cit.

Komponenten zerfällt. Im zweiten System erhielten sie einen mittleren horizontalen Teil zwischen 29 und 37·5 Gewichtsproz. Pikrinsäure mit einer Temperatur von 27°. Auf Grund einer Analogie mit dem ersten System schlossen sie, dass dieser horizontale Teil einer Verbindung im Molekularverhältnis 1:1 oder 2 Benzophenon:1 Pikrinsäure entspricht.

Unsere Kontrolle gab andere Resultate. Alle Mischungen sind vollkommen durchsichtig, darum konnten wir nicht nur die Kristallisations-, sondern auch die Schmelztemperaturen bestimmen.

Tabelle 5.

Gewichtsprozente Pikrinsäure	0	12·5	24	26·5	29	32	34	35	36	37
t_1	47	40·5	34·5	33	31·5	29·5	28·5	29·5	30·5	35
t_2	—	26	—	—	27·6	—	28·5	—	27·5	27·5
z	—	1·1	—	—	—	—	3·0	—	—	—

Gewichtsprozente Pikrinsäure	40·5	45·5	55·5	65·5	74·5	83·5	92	96	100
t_1	43	55	75	88	97	105·5	113·5	117·5	121
t_2	27	25	23	21	—	—	—	—	—
x	—	—	1·7	1·5	—	—	—	—	—

Aus den Tabellen 1 bis 5 und Fig. 1 bis 3 kann man ersehen, dass sich die Zustandsdiagramme der Systeme *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin, *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin, Benzamid—*m*-Nitrophenol, Benzamid—*p*-Nitrosodimethylanilin und Benzophenon—Pikrinsäure von jenen Kremanns und seiner Mitarbeiter dadurch unterscheiden, dass sie nicht aus drei, sondern aus zwei Ästen bestehen, welche sich in einem einzigen eutektischen Punkte schneiden, und zwar

im System *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin bei der Konzentration von 30 Gewichtsproz. *o*-Phenylendiamin und 59°,

im System *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin bei 54·5 Gewichtsproz. *m*-Phenylendiamin und 37°,

im System Benzamid—*m*-Nitrophenol bei 59 Gewichtsproz. *m*-Nitrophenol und 41°,

im System Benzamid—*p*-Nitrosodimethylanilin bei 76 Gewichtsproz. *p*-Nitrosodimethylanilin und 69°,

im System Benzophenon—Pikrinsäure bei 34 Gewichtsproz. Pikrinsäure und 28·5°.

Die Lage des eutektischen Punktes ist in allen fünf Systemen durch die Untersuchung der Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur bestätigt ($\Delta\Delta abc$, def und ghi). Als Beispiel kann hier aus dem System Benzamid—*p*-Nitrosodimethylanilin die Abkühlungskurve der Mischung angeführt werden, welche 30·2 Gewichtsproz.

Benzamid enthält. Nahe KREMANN und VLK liegt der Punkt, welcher dieser Mischung an dem Diagramm entspricht, an dem horizontalen mittleren Aste, so dass die ganze Mischung bei der konstanten Temperatur von 65° vollständig kristallisiere. Auf der Abkühlungskurve jedoch sind zwei Kristallisationen deutlich bemerkbar (Fig. 2, *a*): die Ausscheidung der ersten Kristalle bei 76° und die eutektische Kristallisation bei 68°.

Der mittlere horizontale Ast ist auf dem Diagramm in allen fünf Systemen ausgeblieben. Daraus lässt sich schliessen, das die Komponenten in kristallisiertem Zustande gar keine Verbindungen eingehen, wie das KREMANN und seine Mitarbeiter vorausgesetzt haben, sondern nur mechanische Mischungen ergeben.

Von Interesse ist zu bemerken, dass *m*-Nitrophenol mit Acetamid sowie Pikrinsäure mit Acetophenon äquimolekulare Verbindungen bilden, welche auf dem Zustandsdiagramm im ersten System durch ein offenes Maximum, im zweiten durch einen Übergangspunkt charakterisiert sind. Die Analogie, welche die Autoren zwischen den Systemen *m*-Nitrophenol—Acetamid und *m*-Nitrophenol—Benzamid bzw. Pikrinsäure—Acetophenon und Pikrinsäure—Benzophenon voraussetzten, war sicher der Grund ihrer unrichtigen Schlüsse über die Natur der von uns kontrollierten Systeme.

6. *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin.

Das Zustandsdiagramm dieses Systems wurde zuerst bereits im Jahre 1904 von R. KREMANN[1]) untersucht. Nach ihm besteht das Diagramm aus drei Ästen, welche sich in zwei eutektischen Punkten schneiden. Einer liegt bei der Konzentration von 42 Molproz. Naphthalin und 50·5°, der zweite bei der Konzentration von 60 Molproz. Naphthalin und 50·3°. Der mittlere Ast zeigt bei 50·8° ein Maximum, welches der Zusammensetzung nach dem äquimolekularen Verhältnis der Komponenten entspricht. Daraus schliesst KREMANN, dass die Komponenten eine äquimolekulare Verbindung bilden, welche sich beim Schmelzen leicht zersetzt.

Wie man aus den angeführten Zahlen ersieht, ist der Unterschied zwischen den Temperaturen beider eutektischen Punkte gering und beträgt 0·2°. Die Differenz zwischen der Temperatur des Maximums und der Temperatur der eutektischen Punkte ist ebenfalls gering und

[1]) KREMANN, Monatsh. Ch. 25, 1283. 1904.

beträgt 0·5° und 0·3°. Der mittlere Ast liegt demnach in den Grenzen von 0·5°.

Werden bei der Temperaturbestimmung der Anfangskristallisation einer Mischung keine speziellen Vorsichtsmassregeln getroffen, so ist, wie bekannt, immer der Unterkühlung wegen eine Differenz von einigen Zehnteln Grad möglich. Deshalb muss man zugeben, dass man in KREMANNS Diagramm in den Fehlergrenzen einen horizontalen oder fast horizontalen Ast von 18 Molproz. Länge vor sich hat. Das war das erste Diagramm von dem Typus dieser Art, welches KREMANN ausarbeitete. Aber nach dem sich in allen bis jetzt kontrollierten Fällen kein einziger horizontaler mittlerer Ast auf dem Schmelzdiagramm bestätigte, war es natürlich vorauszusetzen, dass es sich auch in diesem Falle um einen Fehler in der Ausarbeitung des Diagramms handelt, wie das einer von uns auf Grund der experimentellen Untersuchungen von B. KITRAN tat[1]). Letzterer, dem die Ausarbeitung des mittleren Teiles des Diagramms zufiel, kam zu dem Schluss, dass *m*-Dinitrobenzol mit Naphthalin nur mechanische Mischungen bildet, weil das Schmelzdiagramm einen einzigen eutektischen Punkt zeige.

Eine sorgfältige Untersuchung zeigt jedoch, dass R. KREMANNS Untersuchungen, obwohl auch nicht ganz richtig, der Wahrheit doch näher kamen, als die B. KITRANS, wie aus der weiteren Darstellung zu ersehen ist.

Zur Lösung der Frage über den Charakter des mittleren Teiles auf dem Diagramm *m*-Dinitrobenzol–Naphthalin wurden im Gebiete zwischen 40 und 70 Molproz. Naphthalin 24 Mischungen verschiedener Zusammensetzung zusammengestellt, geschmolzen, abgekühlt und sorgfältig in feines Pulver zerrieben. Etwa 1·5 g jeder Mischung wurden in je ein Glasröhrchen gegeben, worauf das Röhrchen zugeschmolzen wurde. Die zu untersuchende Mischung füllte ungefähr die Hälfte des Röhrchens aus. Nachher wurden alle Röhrchen in einen besonderen Halter gestellt, der sich in einem Thermostaten während der Untersuchung ununterbrochen um seine Achse drehte. Die Temperatur wurde im Thermostaten auf 0·05° konstant gehalten. Im Intervall 49° bis 51° wurde die Temperatur des Thermostaten sukzessive alle 3 Stunden um 0·1° und zwischen 51° bis 60° alle 2 Stunden um 0·2° erhöht. Die Röhrchen mit den Mischungen wurden bei allen Versuchstemperaturen gleichzeitig im Thermostaten erwärmt. Von Zeit zu

[1]) N. PUSCHIN, Z. physikal. Ch. **124**, 16. 1926.

Zeit kontrollierte man, in welchem Röhrchen ein vollständiges Schmelzen eingetreten sei. Auf diese Weise wurden im Gebiete 47 bis 60 Molproz. Naphthalin 15 Mischungen von verschiedener Zusammensetzung untersucht und ihre Schmelztemperaturen mit der Genauigkeit von 0·1° bestimmt. Im Gebiete 40 bis 47 Molproz. Naphthalin wurden noch neun Mischungen untersucht und ihre Schmelztemperaturen mit der Genauigkeit von 0·2° bestimmt. Die Untersuchungsresultate sind in der Tabelle 6 angeführt und graphisch in Fig. 4 und 4, *a* dargestellt. In der Tabelle werden auch für den übrigen Teil des Diagramms die Schmelztemperaturen, welche der Arbeit von N. Puschin[1]) entnommen sind, angegeben.

Tabelle 6.

Molproz. $C_{10}H_8$	t_1	t_2	Molproz. $C_{10}H_8$	t_1	Molproz. $C_{10}H_8$	t_1	Molproz. $C_{10}H_8$	t_1	t_2
			Neuere Bestimmungen						
0	90	—	40	58·7	52·5	50·4	75	63·5	48·7
7	84·2	48·4	42	56·7	53·5	50·3	78	65·0	49·4
10	82·8	47·8	43·5	54·7	55	50·1	80	66·7	48·9
15	79·3	49·5	45	53·2	56	49·9	85	70·5	—
20	75·7	49·2	46	51·4	57·5	49·6	90	73·1	47
22	73·9	49·8	47	50·8	58·5	49·5	92	75·4	—
25	71·1	49·1	47·5	50·6	59·5	49·4	100	80	—
30	67·4	49·7	48	50·5	59·8	49·3			
32	67·0	49·2	48·5	50·5	61	51·0			
36	63·2	49·1	49	50·5	62	52·5			
			50	50·5	65	55·5			
			51	50·45	70	59·8			

Wie man aus der Tabelle 6 und Fig. 4 und 4, *a* ersieht, zeigt die genauere Untersuchung, dass der mittlere Ast im Diagramm des binären Systems *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin weder eine horizontale Gerade (bzw. zwei eutektische Punkte und ein kleines Maximum zwischen denselben), noch einen einzigen eutektischen Punkt vorstellt. Hier sehen wir einen eutektischen Punkt bei 59·8 Molproz. Naphthalin und 49·3° und einen Übergangspunkt bei 48 Molproz. Naphthalin und 50·5°. Dabei charakterisiert der mittlere Ast die Bildung einer äquimolekularen Verbindung $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_8$, wie das auch Kremann behauptete. Die Verbindung ist unstabil, sie schmilzt bei 50·5° und zersetzt sich dabei stark. Nach Kremann und Grasser[2]) erreicht der Dissoziationsgrad 93%. Da man aber auch

[1]) N. Puschin, loc. cit. [2]) Kremann und Grasser, Monatsh. Ch. **37**, 761. 1916.

hier nicht von einem mittleren horizontalen Aste im Diagramm sprechen kann, wird es erklärlich, dass solche mittleren horizontalen Äste zwischen zwei eutektischen Punkten auf einem Schmelzdiagramm sehr selten sind, da sie bis jetzt noch in keinem von den untersuchten Fällen bestätigt werden konnten.

Das Auflösen in Benzol führt zu einer vollständigen Dissoziation der Verbindung[1]). Die Messung der Viscosität[2]) der geschmolzenen Mischungen von *m*-Dinitrobenzol mit $C_{10}H_8$ bei 52° und 90° zeigt ebenfalls einen Zerfall der im kristallinischen Zustand entstandenen

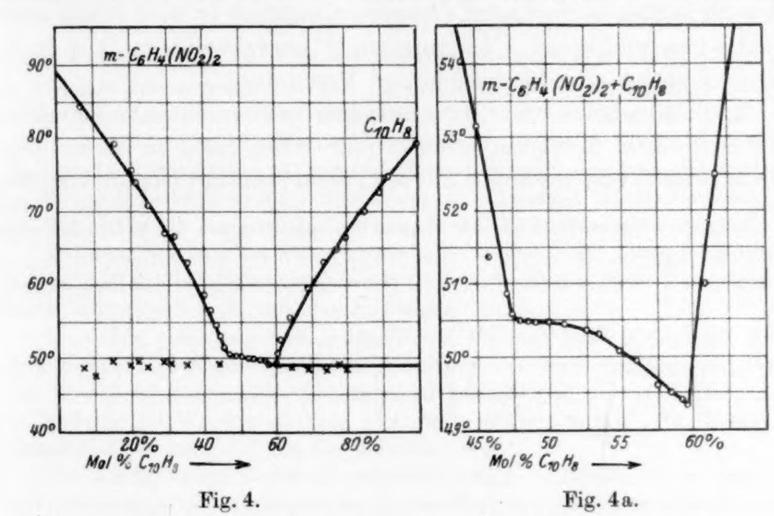


Fig. 4. Fig. 4a.

Zustandsdiagramm des Systems *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin.

Verbindung und die Abwesenheit der letzteren in geschmolzenem Zustand. Die Bildungswärme dieser Verbindung ist, den Bestimmungen von M. Martinčić nach, ganz gering. Die Temperaturveränderung ihres Schmelzpunktes mit dem Druck — bis zu 2400 kg/cm² — hat N. Puschin[3]) untersucht.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung der Systeme: *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin, *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin, Benzamid—*m*-Nitrophenol, Benzamid—*p*-Nitrosodimethylanilin, Benzophenon—Pikrinsäure

[1]) N. N. Nagornow, Ber. d. Instit. f. phys.-chem. Analyse, Petrograd, **1**, 308. 1921. [2]) Kurnakow, Z. anorg. Ch. **135**, 81. 1924. [3]) N. Puschin, Z. physikal. Ch. **124**, 1. 1926.

mittels der thermischen Analyse zeigte, dass die mittleren horizontalen Äste, welche auf den Zustandsdiagrammen KREMANNS und seiner Schüler angegeben sind, in der Tat nicht existieren. Es bestehen also auch nicht jene molekularen Verbindungen, die nach KREMANN und seinen Schülern durch diese horizontalen Äste charakterisiert sein sollen. Tatsächlich werden in allen fünf Systemen die Zustandsdiagramme durch zwei Äste ausgedrückt, welche sich in einem einzigen eutektischen Punkte schneiden.

2. Im System Naphthalin—*m*-Dinitrobenzol besitzt der mittlere Ast auch keinen horizontalen Charakter, sondern er wird durch einen eutektischen und einen Übergangspunkt charakterisiert. Die Komponenten bilden eine äquimolekulare Verbindung.

3. Mittlere horizontale Äste zwischen zwei eutektischen Punkten sollen auf einem Schmelzdiagramm sehr selten sein, da sie bis jetzt noch in keinem von den kontrollierten Fällen bestätigt werden konnten.

Belgrad, Universität, Physik.-chemisches Laboratorium der techn. Fakultät.

Über eine Reaktion zwischen Methanol- und Wasserdampf als Beispiel einer heterogenen Katalyse.

Von

J. A. Christiansen und John R. Huffman.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 30.)

Es wird über eine kinetische Untersuchung der Reaktion

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$$

berichtet. Katalysator war reduziertes Kupfer. Ursprünglich wurde beabsichtigt, die folgende Frage zu beantworten: Ist es für die Katalyse wesentlich, dass ein richtiges Kristallgitter vorliegt, oder ist es umgekehrt so, dass eine Zerstörung des Gitters die katalytische Wirkung vergrössert? Zu diesem Zweck wurde das zu reduzierende Kupferhydroxyd mit Magnesiumhydroxyd sozusagen verdünnt und nun die katalytische Aktivität verschiedener mit Wasserstoff reduzierter Mischungen bei gleichbleibender Kupfermenge ($^1/_{10}$ mg atom. Kupfer) untersucht.

Die Beantwortung der Frage musste aber während der Arbeit zurückgestellt werden, um eine möglichst weitgehende Untersuchung der Kinetik an einem bestimmten Katalysator durchführen zu können.

Es wurde gefunden, dass hauptsächlich Methanol und Wasserstoff die Geschwindigkeit beeinflussen. Methanol vergrössert die Geschwindigkeit und Wasserstoff hemmt ausgesprochen. Kohlendioxyd hemmt auch aber viel weniger, und die Wirkung des Wassers ist klein und etwas unübersichtlich. Die Temperaturabhängigkeit ist gross und von der üblichen Form.

Die Katalysatoren verlieren ziemlich schnell an Aktivität, einer wurde aber zuletzt konstant. Bei kurzdauernder Behandlung mit kleinen Luftmengen ist es möglich, deren Aktivität bis zu einer gewissen Grenze zu steigern.

In einer späteren Abhandlung soll versucht werden, von den empirischen Gesetzmässigkeiten auf den Mechanismus der Reaktion zu schliessen.

1. Die ursprüngliche Fragestellung der vorliegenden Untersuchung war die folgende:

In den neueren Theorien der heterogenen Katalyse sind zwei Richtlinien bemerkbar. Einerseits hat H. S. Taylor die bekannte Theorie der aktiven Zentren entwickelt. Hier nimmt man bekanntlich an, dass insbesondere die Stellen an der Katalysatoroberfläche, wo das Kristallgitter unvollständig ist, katalytisch aktiv sind. Anderseits sind Theorien entwickelt worden[1]), nach denen es für die Katalyse wesentlich scheint, dass ein Kristallgitter vorliegt. Wie geht es

[1]) Siehe z. B. M. Polanyi, Z. Elektrochem. **35**, 565. 1929. Balandin, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 289. 1929.

nun mit der Aktivität, wenn man eine bestimmte Menge des Katalysators in immer grösserem Dispersitätsgrad anwendet? Es ist offenbar, dass eine extreme Verschärfung der beiden Theorien dazu führen wird, dass man nach der ersten eine immer grössere, nach der zweiten eine immer kleinere Aktivität erwarten muss.

Wir wollten nun versuchen, einen Beitrag zur Antwort dieser Frage zu geben, und zwar in folgender Weise: Es ist bekannt[1]), dass Methanoldampf mit Wasserdampf in der Gegenwart von reduziertem Kupfer nach der Gleichung

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2 \tag{1}$$

reagiert. Die Reaktion verläuft sehr rein, und deren Geschwindigkeit lässt sich wegen der Volumänderung leicht messen. Kupferhaltige Katalysatoren mit variiertem Dispersitätsgrad des Kupfers wollten wir folgenderweise darstellen. Man fällt gemischte Lösungen der Nitrate von Kupfer und Magnesium mit Natronlauge. Wegen der Schwerlöslichkeit beider Niederschläge wird man dann erwarten können, dass das Kupferhydroxyd sozusagen in fester Lösung mit dem Magnesiumhydroxyd gefällt wird. Bei nachheriger Reduktion mit Wasserstoff ist man dann berechtigt, zu erwarten, dass man ein Gemisch von Magnesiumhydroxyd mit reduziertem Kupfer, dessen Dispersitätsgrad mit steigender Verdünnung steigt, erhält.

Um das Resultat vorwegzunehmen: es ergab sich eine Verminderung der Geschwindigkeit sowohl der Reduktion des Gemisches wie auch der damit katalysierten Reaktion bei steigender Verdünnung des Kupfers.

Um irgendwelche Schlussfolgerungen aus diesem Resultat ziehen zu können, sind aber ergänzende Untersuchungen, die wir vorläufig nicht haben ausführen können, notwendig, und wir haben daher das Hauptgewicht darauf gelegt, die Kinetik der Reaktion soweit wie möglich empirisch festzustellen, selbstverständlich nicht ohne Gebrauch gewisser theoretischer Überlegungen.

2. Dass wir gerade eine Methanolkatalyse als Beispiel ausgewählt haben, hat die rein historische Ursache, dass wir uns beide früher mit verwandten Reaktionen beschäftigt haben[2]).

---

[1]) J. A. Christiansen, J. Am. chem. Soc. **43**, 1670. 1921. [2]) J. A. Christiansen, Fussnote 1 und J. chem. Soc. London 413. 1926. John R. Huffman, Ind. eng. Chem. **21**, 1056. 1929.

Man könnte nun meinen, es wäre einfacher gewesen, die Spaltung von reinem Methanol statt der Reaktion (1) zu untersuchen. So ist es aber nicht. Wie CHRISTIANSEN früher gezeigt hat, und wie wir wiederum bestätigen konnten, verläuft (1) sehr rein, es wird eine Spur von Kohlenoxyd gebildet, aber sonst nur Kohlendioxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3. Im Gegensatz dazu laufen bei reinem Methanol zwei Reaktionen nebeneinander, nämlich

$$CH_3OH = CO + 2H_2 \qquad (2)$$

$$2CH_3OH = CH_3OOCH + 2H_2. \qquad (3)$$

Um deren Kinetik zu studieren, muss man also nicht nur Druckmessungen, sondern auch chemische Analysen ausführen, was bekanntlich bei gaskinetischen Untersuchungen unbequem ist.

3. Die zu reduzierenden Katalysatorgemische wurden folgendermassen dargestellt:

Gewogene Mengen von $MgCO_3, 3H_2O$ und elektrolytischem Kupfer wurden getrennt in Salpetersäure gelöst, gemischt und mit Natronlauge (Natriumhydroxyd e natrio, Merck) gefällt, und durch wiederholtes Zentrifugieren, Abgiessen der Flüssigkeit und Wiederaufschlemmen in Wasser ausgewaschen. Nach dem Verschwinden der Salpetersäurereaktion wurde noch etwa siebenmal zentrifugiert. Zuletzt wurde auf Glasfilter abgenutscht und bei 90° getrocknet.

Nachher wurden die Gemische analysiert, indem Kupfer jodometrisch und $CuO + MgO$ als Glührückstand ermittelt wurde. Untenstehende Tabelle 1 zeigt die Resultate.

Tabelle 1.

Katalysator	Gramm Cu/Gramm Kat.	At. Mg/At. Cu
1 : 1	0·371	0·692
10 : 1	0·0591	11·52
100 : 1	0·00998	102·1
1000 : 1	0·001226	862

4. Von der Apparatur gibt die Fig. 1 ein schematisches Bild. R ist das Reaktionsgefäss (Volumen 193·4 cm³) mit Thermometertasche T. Das Gefäss wurde in einem elektrischen Ofen O mit automatischer Temperaturregulierung erhitzt. Zu diesem Zweck war der Heizdraht des Ofens aus Nickel, dessen Widerstand mit der Temperatur stark veränderlich ist. Der Ofen wurde mit drei temperaturunabhängigen Widerständen zu einer Art WHEATSTONEscher Brücke

zusammengestellt, in deren Brückenleitung ein polarisiertes Relais (Weston) eingebaut war. Während der Versuche war die Temperatur innerhalb weniger Zehntelgrade konstant.

Der Nickeldraht wurde auf ein mit Asbest bekleidetes Eisenrohr gewickelt. Um eine bessere Temperaturverteilung zu bewirken, war das Reaktionsgefäss noch mit einem ziemlich dickwandigen Kupferrohr umgeben. Die Enden des Ofenraumes wurden mit Asbestwolle ausgestopft. Die Dimensionen des Ofens waren: Länge 34 cm, Durchmesser einschliesslich der Wärmeschutzmasse, Kieselgur, 22 cm. Innerer Durchmesser des Eisenrohres 6·5 cm, des Kupferrohres 5·7 cm, Länge des letzteren 21 cm.

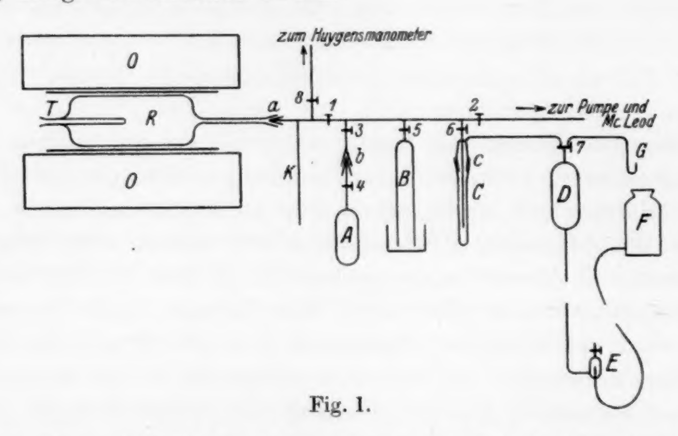


Fig. 1.

Der Ofen mit Widerständen, Relais und Messinstrumenten war auf ein unten mit Möbelrollen versehenes Brett aufgebaut. Die Rollen liefen auf Messingschienen, was eine Parallelverschiebung des Ofens in axialer Richtung erlaubte und so die Auswechslung des Katalysators sehr erleichterte. Wir verdanken Herrn A. Klit den Aufbau dieser Vorrichtung.

Das Thermometer war ein gewöhnliches Stabthermometer, in ganze Grade geteilt. Es wurde immer in derselben Stellung relativ zum Ofen benutzt. Es wurde mit einem Platin–Platinrhodium-Thermoelement, das gleichzeitig mit dem Thermometer ins Rohr T eingeführt wurde, von 10 zu 10 Grad verglichen. Die Spannung des Thermoelementes wurde in einer Kompensationsschaltung auf $\pm$ 2 Mikrovolt abgelesen. Endlich wurden die Angaben des Thermoelementes in derselben Schaltung mit Hilfe von Fixpunkten auf die internationale Skala zurückgeführt. Als Fixpunkte wurden verwendet

[Siedepunkt von Anilin $184\cdot2^\circ + 0\cdot51^\circ$ (B–76)],
„ „ Naphthalin $217\cdot9^\circ + 0\cdot58^\circ$ (B–76),
Schmelzpunkt „ Cadmium $320\cdot9^\circ$,
„ „ Zinn $231\cdot8^\circ$.

B bedeutet Barometerstand in Zentimetern. Als Kontrolle wurden die zwei Siedepunkte am Stabthermometer direkt bestimmt, soweit möglich mit demselben herausragenden Faden wie bei dem Ofen. Die Übereinstimmung war innerhalb ein paar Zehntel Grad, der Versuchsgenauigkeit entsprechend. In den Tabellen sind nur die korrigierten Temperaturen angegeben.

Die Drucke wurden mit einem Huygens-Manometer mit Quecksilber und Monobromnaphthalin als Füllflüssigkeiten gemessen. Die Empfindlichkeit war 7·80 mal die des Quecksilbermanometers. Um Temperaturschwankungen der Manometerflüssigkeiten vorzubeugen, war das Manometer in einem hohen Wasserthermostaten (25° C) mit Glaswand eingebaut[1]).

Das Rohr *K* ist einseitig geschlossen, es wird nur bei der Reduktion des Katalysators zur Kondensation von Wasser benutzt. *a*, *b* und *c* sind Schliffe, die mit Ramsay-Fett gefettet wurden. *b* ist ein Normalschliff, der die Anbringung zweier verschiedener Gefässe *A* von etwa 25 cm³, Wasser bzw. Methanol enthaltend, ermöglicht. *B* ist ein Quecksilbergasometer (etwa 50 cm³), das zur Einführung von Gasen dient.

Das System *C*, *D*, *E*, *F* dient zur Gasprobenentnahme. *D* ist eine Geissler-Pumpe mit Luftfalle *E* und Niveaugefäss *F*.

Die Probenentnahme erfolgte so, dass ein Anteil der Reaktionsprodukte zwischen den Hähnen 6 und 7 eingesperrt wurde. Durch Kühlung mit einem CO_2-Bad wird Wasser, Alkohol usw. in *C* kondensiert, worauf der vorher evakuierte Behälter *D* mit *C* in Verbindung gesetzt wird. Nach Umstellung von 7 wird die Gasprobe durch das vorher mit Quecksilber gefüllte Rohr *G* ausgetrieben und über Quecksilber in einer Mikrogasglocke aufgefangen. Die Gasproben waren gewöhnlich von der Grössenordnung 0·1 cm³ und wurden mit mit Hilfe eines Apparates für Mikrogasanalyse[2]) analysiert.

Durch Hahn 2 konnte das ganze System evakuiert werden.

---

[1]) Für die Überlassung dieser beiden Apparate danken wir auch hier den Herren A. Klit und A. Langseth. [2]) Siehe Christiansen und Huffman, Z. anal. Ch. **80**, 435. 1930.

5. Als Versuchsmaterial diente über Natriummethylat umdestilliertes Methanol. Eine Bestimmung des spez. Gewichts ergab 0·78818 g/cm³ bei 25°, entsprechend einem Wassergehalt von 0·57%. Wasserstoff wurde einer Bombe mit elektrolytischem Wasserstoff entnommen, er wurde zur Befreiung von Sauerstoff über ein erhitztes Platinnetz mit nachgeschaltetem Chlorcalciumrohr geleitet. Selbstverständlich wurde der Gasometer viele Male mit Wasserstoff ausgespült, bevor er endgültig gefüllt wurde. Kohlendioxyd wurde direkt aus einer Bombe dem Gasometer *B* zugeleitet. Er enthielt weniger als 0·3% in Lauge nicht absorbierbares Gas.

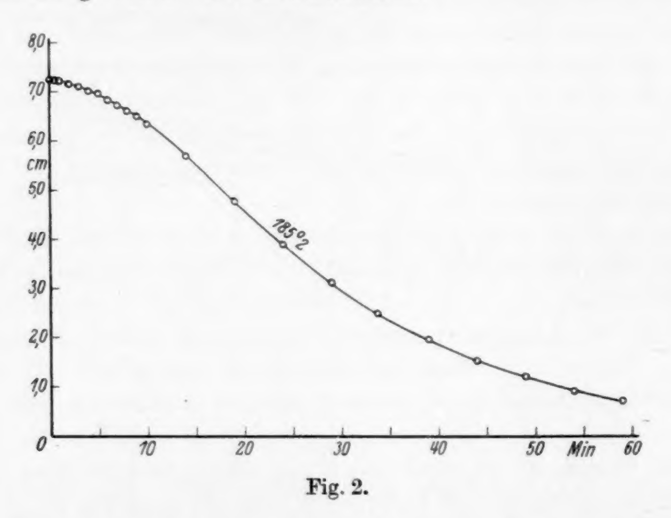


Fig. 2.

6. Reduktion des Katalysators. Es wurde immer eine etwa $^1/_{10}$ mg atom. Kupfer entsprechende Menge des Katalysatorgemisches in *R* eingefüllt. Nach Zusammenstellung des Apparates wurde längere Zeit hindurch bei etwa 200° evakuiert, um möglichst viel Wasser auszutreiben. Nachher wurde Wasserstoff gewöhnlich bis zu etwa 45 cm (unseres Manometers) eingefüllt, während das Seitenrohr *K* mit Kohlendioxyd und Alkohol gekühlt wurde. Das Eintreten der Reduktion zeigte sich dann durch eine Druckabnahme. Fig. 2 zeigt die Reduktionskurve unseres Katalysators „1:1", der für die später erwähnte Versuchsserie II angewandt wurde. Der Anfangsdruck war 46·51 cm und der Enddruck (nach 18 Stunden) 38·4 cm. Die Ordinaten sind vom Enddruck ab gerechnet. Eine Kupferbestimmung nach der Ausführung von Serie II gab 0·0895 mg atom. Kupfer, eine

Berechnung mit Hilfe der Druckabnahme und Berücksichtigung der verschiedenen Temperaturen von R und der bis zu Hahn 1 und der Oberfläche des Quecksilbers ins Manometer gerechneten Volumina gab einen Verbrauch an Wasserstoff von 0·081 mg Mol. Vielleicht hat der Katalysator während der Reduktion eine Spur (~ 0·01 mg Mol) Gas abgegeben.

Die verdünnteren Katalysatoren waren alle schwieriger zu reduzieren. Der Katalysator „10:1" musste z. B. bis 248° erhitzt werden, um eine brauchbare Geschwindigkeit, die ausserdem kleiner als die des Katalysators „1:1" war, zu geben. Auch 100:1 mussten wir bis 250° erwärmen, um eine ähnliche Reduktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Bei dem Katalysator 100:1 und noch mehr bei 1000:1 traten wegen der grossen Mengen von Magnesiumverbindung Adsorptions- und Desorptionserscheinungen auf, die die Beobachtung störten. Dass „Verdünnung" also die Reduktion erschwert, hätte man wohl voraussagen können, man weiss ja, dass das metallische Kupfer bei der Reduktion von reinem Kupferoxyd eine ausgesprochene Keimwirkung hat.

7. Ausführung der Geschwindigkeitsversuche. Die Füllung des Apparates geschah folgendermassen: Nach der Evakuierung wurde das Manometer abgelesen und zuerst Wasserdampf und dann, nach Erreichung von Druck- und Adsorptionsgleichgewicht, Methanoldampf eingefüllt.

Gase (Wasserstoff, Kohlendioxyd, in einigen der letzten Versuche auch Kohlenmonoxyd) wurden in der Reihenfolge Wasser, Gas, Methanol eingeführt.

Bei jeder Einführung von Dampf oder Gas wurde so verfahren, dass Hahn 1 zu einer vollen Minute geöffnet und dann 5, unter Umständen auch 10 Sekunden offengehalten wurde. Nachher wurde das Manometer einige Minuten hindurch abgelesen, immer zu den Minuten. Nur nach der Einfüllung von Methanol wurde zum erstenmal 30 Sekunden nach dem Öffnen des Hahnes abgelesen, dann auch zur ersten Minute und endlich jede Minute[1]). Wenn die Bewegung des Manometers langsamer geworden war, erfolgte die Ablesung etwas seltener, z. B. fünfminutenweise. Übrigens wäre es mit Rücksicht auf die numerische Bearbeitung besser gewesen, über das ganze Intervall äquidistante Zeitpunkte zu haben. Nach dem Versuch wurde, wenn nötig, eine Gasprobe genommen und analysiert.

8. Die Hauptversuchsserien wurden mit dem Katalysator 1 : 1 ausgeführt. Es zeigte sich sofort die Schwierigkeit, dass die Aktivität

[1]) Als Zeitmesser diente eine Pendeluhr mit Minutenschlag.

des Katalysators mit der Zeit abnahm. Wir machten im Laufe von etwa 14 Tagen tastende Versuche, teils mit Spaltung von reinem Methanol, teils mit der hier erörterten Reaktion. Von Tag zu Tag wurde dabei die Aktivität augenfällig kleiner. Endlich aber zeigte es sich, dass die Aktivität konstant wurde, und mit diesem Katalysator wurde dann Serie II ausgeführt. Die Aktivität wurde fortwährend kontrolliert, indem wir häufig, wenigstens einmal pro Arbeitstag, Normalversuche ausführten. Tabelle 2 zeigt die Resultate einiger dieser Kontrollversuche.

Tabelle 2. $CH_3OH = 6{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$ cm. $H_2O = 13{\cdot}2 \pm 0{\cdot}2$ cm.

Versuch Nr.	Tag	Temperatur	
II, 24	20. 11.	185·7	4·2
II, 29	21. 11.	186·4	4·1
II, 30	22· 11.	186·7	4·4
II, 32	22. 11.	185·7	4·1
II, 33	23. 11.	186·3	4·8
II, 35	23. 11.	186·2	3·7
Nach Abkühlung und Wiedererwärmung			
II, 53	12. 12.	185·6	3·9
II, 28	21. 11.	213·6	14·2
II, 43	27. 11.	213·0	11·9
II, 47	27. 11.	212·5	11·5
II, 52	28. 11.	213·8	11·2

Die in der letzten Kolonne angegebenen Zahlen bedeuten die Druckzunahme in Millimetern von 40 bis 60 Minuten.

Nach der Ausführung von Serie II wurden Versuche mit Variation des Katalysators (Serie III, Katalysator 10:1, Serie IV, Katalysator 100:1, Serie V, Katalysator 1000:1) begonnen. Man hätte vielleicht erwarten können, dass diese Katalysatoren jedenfalls eine grössere Stabilität und vielleicht auch eine grössere Aktivität zeigen würden. Es zeigte sich aber auch hier eine starke Abnahme der Aktivität mit der Zeit. Während der Arbeit mit „10:1" fand aber Huffman, dass der teilweise desaktivierte Katalysator durch kurzdauernde Behandlung mit Luft reaktiviert werden konnte. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass es bei Wiederholung der Behandlung möglich war, die Aktivität nur bis zu einer gewissen Grenze zu steigern. Schon das Einlassen von 1 cm Luft in *R* und sofortiges Wegpumpen genügte, wenn der Katalysator nicht allzu inaktiv geworden war, um diese maximale Aktivität zu erreichen. Bei allen darauf folgenden Versuchen (Serie III, IV, V) wurde daher in dieser Weise aktiviert. Die Gasanalysen zeigten,

dass eine solche kurze Behandlung mit 1 cm Luft keine Verschiebung des Verhältnisses $H_2 : CO_2$ bewirkte. Dagegen war die Verschiebung bei grösseren Mengen und längerer Einwirkung deutlich wahrnehmbar. Nach dem Abschluss der Experimente mit variiertem Katalysator wurden die Versuche mit Katalysator 1:1 wiederholt, diesmal mit Aktivierung in der oben erwähnten Weise, Serie VII.

Die später zu erwähnenden Versuchsresultate, insbesondere die über den Temperaturkoeffizienten der Reaktion, scheinen zu zeigen, dass die Aktivität hier zwar etwas schlechter reproduzierbar wird als in Serie II. Obwohl wir darüber keine besonderen Versuche gemacht haben, scheint es uns aber anderseits, dass Katalysatoren verschiedener Herkunft gegenseitig besser vergleichbar sein müssen, wenn man ihnen in irgendeiner Weise eine maximale Aktivität sozusagen aufgezwungen hat, als wenn man Aktivitäten vergleicht, von denen man nur weiss, dass sie konstant, aber kleiner als die maximalen sind.

Auch in Serie VII haben wir fortwährend Kontrollversuche ausgeführt, gewöhnlich so, dass eine kürzere Reihe von Versuchen mit Variation von nur einem Faktor zwischen zwei Kontrollversuche „eingegabelt“ wurde.

9. Wegen der grossen Anzahl von Normalversuchen müssen wir unser Versuchsmaterial auszugsweise tabellieren, die überhaupt angeführten Unterserien mit je einer variierten Grösse sind aber praktisch vollständig angegeben. Ausgeschlossen sind nur einige Duplikatversuche und die wenigen Versuche, die wegen irgendeines bestimmt angebbaren Versehens von Haus aus verdächtig waren.

In den untenstehenden Tabellen bedeuten a, b, c, d die Anfangsdrucke von bzw. Methanol, Wasserstoff, Wasser und Kohlendioxyd. Wo b und d nicht angegeben sind, sind sie Null gewesen. Die Temperaturen sind, wie schon erwähnt, in internationalen Celsiusgraden angegeben. Unter t steht die Zeit in Minuten, Δp bedeutet die Druckdifferenz von $t = 0$ gerechnet in Zentimetern, $\frac{dp}{dt}$ die Geschwindigkeit der Druckänderung in cm/Min. Wegen deren Berechnung siehe S. 288.

Die Reaktionsgleichung zeigt sofort, dass $\frac{dp}{dt} = 2v$, wenn v die pro Zeiteinheit gebildete „Menge“ (in Zentimetern gerechnet!) von CO_2 bedeutet. Zur Umrechnung von Zentimeter in Millimol muss man die Formel

$$\Sigma m = p\left(\frac{3{\cdot}93}{T} + 0{\cdot}00118\right) \tag{4}$$

benutzen. Σm bezeichnet die Summe der Millimole verschiedener Gase in R bis Hahn 1 und der Oberfläche des Quecksilbers im HUYGENS-Manometer. p bedeutet den Druck am Manometer in Zentimeter gerechnet, T die absolute Temperatur des Ofenraums. Die Temperatur des schädlichen Raumes ausserhalb der Thermostaten wird in der Formel konstant gleich 20° C angenommen.

Tabelle 3. Temperaturvariation.

Serie II, 1:1, 0·089 mg atom. Kupfer.

Nr. 23. 205·4° C. $a = 6·74$ cm. $c = 13·28$ cm.			Nr. 28. 213·5° C. $a = 6·51$ cm. $c = 13·31$ cm.			Nr. 31. 234·9° C. $a = 6·77$ cm. $c = 13·38$ cm.		
t	Δp	$2v$	t	Δp	$2v$	t	Δp	$2v$
0	0	0·127	0	0	0·208	0	0	
2	0·24	0·117	2	0·39	0·182	1	1·00	0·799
4	0·47	0·110	4	0·74	0·165	3	2·41	0·620
6	0·68	0·102	6	1·05	0·153	5	3·53	0·510
8	0·88	0·097	8	1·35	0·145	7	4·47	0·435
12	1·25	0·088	12	1·90	0·132	11	5·98	0·328
16	1·59	0·082	16	2·41	0·122	15	7·13	0·254
20	1·91	0·078	20	2·89	0·116	19	8·04	0·202
24	2·07	0·075	24	3·24	0·110	23	8·76	0·165
28	2·50	0·072	28	3·76	0·103	27	9·36	0·136
32	2·78	0·069	32	4·16	0·095	31	9·85	0·113
36	3·05	0·066	36	4·52	0·086	35	10·27	0·095
40	3·31	0·063	40	4·86	0·082	39	10·62	0·081
44	3·57	0·060	44	5·18	0·078	43	10·92	0·070
48	3·80	0·057	48	5·48	0·074	47	11·18	0·060
52	4·03	0·054	52	5·77	0·069	51	11·41	0·052
56	4·24	0·052	56	6·03	0·063			
60	4·44	0·050	60	6·27	0·057			

Nr. 34. 224·1° C. $a = 6·50$ cm. $c = 13·54$ cm.			Nr. 53. 185·6° C. $a = 6·27$ cm. $c = 12·99$ cm.		
t	Δp	$2v$	t	Δp	$2v$
0	0	0·408	0	0	0·031
2	0·75	0·359	10	0·29	0·027
4	1·43	0·318	20	0·55	0·024
6	2·03	0·285	30	0·77	0·022
8	2·57	0·258	40	0·98	0·020
12	3·52	0·217	60	1·37	0·018
16	4·33	0·186	80	1·71	0·016
20	5·01	0·162	100	2·02	0·015
24	5·62	0·142	120	2·31	0·014
28	6·15	0·125	140	2·59	0·013
32	6·62	0·110	160	2·84	0·013
36	7·03	0·098	180	3·09	0·012
40	7·40	0·087	200	3·33	0·012
44	7·74	0·079	220	3·56	0·011
48	8·04	0·072	240	3·79	0·011
52	8·31	0·066	260	4·00	0·010
56	8·57	0·063	280	4·20	0·010
60	8·82	0·061			

Serie VII, 1:1, 0·094 mg atom. Kupfer.

Nr. 2. 188·8° C.
$a = 6{\cdot}22$ cm. $c = 13{\cdot}23$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·206
5	1·00	0·171
10	1·79	0·147
15	2·49	0·130
20	3·10	0·117
30	4·14	0·093
40	4·99	0·076
50	5·68	0·062
60	6·23	0·051
70	6·71	0·044
80	7·11	0·037
90	7·47	0·033
100	7·78	0·030
110	8·07	0·027
120	8·33	0·025
130	8·57	0·023

Nr. 4. 206·8° C.
$a = 6{\cdot}40$ cm. $c = 13{\cdot}35$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·467
2	0·37	0·417
4	1·16	0·368
6	1·85	0·325
8	2·46	0·289
12	3·50	0·233
16	4·34	0·190
20	5·03	0·157
24	5·61	0·132
28	6·10	0·113
32	6·52	0·100
36	6·90	0·088
40	7·23	0·080
44	7·53	0·071
48	7·82	0·065
52	8·05	0·060
56	8·28	0·056
60	8·50	0·052

Nr. 6. 226·0° C.
$a = 6{\cdot}23$ cm. $c = 13{\cdot}24$ cm

t	Δp	$2v$
0	0	1·679
1	1·05	1·489
2	2·45	1·304
3	3·66	1·126
4	4·70	0·949
6	6·30	0·671
8	7·46	0·489
10	8·32	0·374
12	8·99	0·299
14	9·53	0·244
16	9·97	0·199
18	10·34	0·169
20	10·65	0·143
22	10·91	0·121
24	11·13	0·102
26	11·32	0·086
28	11·48	0·070
30	11·61	0·059

Serie III, 10:1, 0·080 mg atom. Kupfer.

Nr. 30. 200·2° C.
$a = 6{\cdot}21$ cm. $c = 13{\cdot}31$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·076
5	0·36	0·069
10	0·69	0·061
15	0·99	0·056
20	1·25	0·052
25	1·48	0·048
30	1·73	0·045
40	2·14	0·038
50	2·50	0·034
60	2·83	0·031
70	3·12	0·028
80	3·38	0·025
100	3·85	0·022
120	4·25	0·019
140	4·60	0·017
160	4·91	0·015
180	5·18	0·013
200	5·42	0·011
220	5·63	0·010
240	5·82	$0{\cdot}009_2$
260	6·00	$0{\cdot}008_7$

Nr. 28. 226·1° C.
$a = 6{\cdot}45$ cm. $c = 12{\cdot}99$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·455
1	0·43	0·405
2	0·81	0·358
3	1·15	0·324
4	1·45	0·298
6	2·02	0·260
8	2·51	0·236
10	2·96	0·215
12	3·37	0·199
14	3·74	0·185
16	4·11	0·172
18	4·44	0·160
20	4·75	0·150
22	5·04	0·140
24	5·31	0·130
26	5·56	0·121
28	5·80	0·114
30	6·02	0·108

Nr. 21. 252·5° C.
$a = 6{\cdot}85$ cm. $c = 13{\cdot}13$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	1·660
1	1·56	1·460
2	2·88	1·179
3	3·93	0·920
4	4·77	0·768
6	6·09	0·566
8	7·10	0·450
10	7·93	0·355
12	8·55	0·290
14	9·07	0·240
16	9·51	0·200
18	9·88	0·173
20	10·20	0·149
22	10·48	0·128
24	10·72	0·112
26	10·93	0·096
28	11·10	0·080

Tabelle 4. Variation von CH_3OH.

Serie II.

Nr. 43. 213·0° C.
$a = 6·41$ cm. $c = 13·02$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·147
2	0·29	0·142
4	0·57	0·137
6	0·84	0·132
8	1·10	0·129
12	1·60	0·121
16	2·07	0·112
20	2·50	0·104
24	2·90	0·096
28	3·26	0·088
32	3·60	0·080
36	3·91	0·074
40	4·19	0·069
44	4·46	0·065
48	4·71	0·061
52	4·95	0·057
56	5·17	0·054
60	5·38	0·052

Nr. 44. 213·8° C.
$a = 2·41$ cm. $c = 13·23$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·126
2	0·24	0·116
4	0·46	0·107
6	0·67	0·099
8	0·86	0·092
12	1·20	0·079
16	1·50	0·070
20	1·76	0·061
24	1·99	0·054
28	2·19	0·048
32	2·37	0·044
36	2·54	0·040
40	2·70	0·037
44	2·84	0·034
48	2·97	0·031
52	3·09	0·029
56	3·20	0·026
60	3·30	0·024

Nr. 45. 213·5° C.
$a = 12·66$ cm. $c = 13·46$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·250
2	0·48	0·235
4	0·94	0·220
6	1·36	0·206
8	1·76	0·192
12	2·47	0·166
16	3·10	0·148
20	3·66	0·136
24	4·18	0·125
28	4·66	0·117
32	5·11	0·109
36	5·53	0·103
40	5·93	0·096
44	6·30	0·091
48	6·65	0·086
52	6·98	0·082
56	7·30	0·078
60	7·60	0·074

Nr. 46. 212·5° C.
$a = 10·09$ cm. $c = 13·37$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·174
2	0·35	0·168
4	0·67	0·161
6	0·99	0·155
8	1·29	0·149
12	1·87	0·138
16	2·39	0·128
20	2·88	0·119
24	3·34	0·110
28	3·77	0·102
32	4·16	0·096
36	4·53	0·090
40	4·88	0·085
44	5·20	0·080
48	5·53	0·075
52	5·82	0·071
56	6·10	0·067
60	6·36	0·063

Serie VII.

Nr. 14. 206·5° C.

$a = 6{\cdot}19$ cm. $c = 13{\cdot}30$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·638
2	0·99	0·526
4	1·93	0·411
6	2·67	0·335
8	3·29	0·282
12	4·28	0·216
16	5·07	0·179
20	5·82	0·149
24	6·26	0·124
28	6·73	0·107
32	7·12	0·093
36	7·47	0·082
40	7·78	0·072
44	8·05	0·066
48	8·31	0·061
52	8·54	0·057
56	8·76	0·053
60	8·97	0·049

Nr. 15. 206·8° C.

$a = 2{\cdot}39$ cm. $c = 13{\cdot}30$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
2	0·22	—
4	0·61	0·294
6	1·13	0·244
8	1·57	0·202
12	2·25	0·142
16	2·73	0·103
20	3·09	0·074
24	3·34	0·056
28	3·54	0·044
32	3·70	0·036
36	3·83	0·030
40	3·94	0·026
44	3·99	0·022
48	4·12	0·019
52	4·19	0·017
56	4·25	0·014
60	4·30	0·012

Nr. 16. 206·8° C.

$a = 3{\cdot}73$ cm. $c = 13{\cdot}43$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·488
2	0·44	0·403
4	1·17	0·333
6	1·77	0·278
8	2·27	0·232
12	3·05	0·173
16	3·66	0·138
20	4·15	0·110
24	4·55	0·092
28	4·89	0·075
32	5·18	0·065
36	5·41	0·055
40	5·62	0·048
44	5·80	0·041
48	5·96	0·036
52	6·10	0·032
56	6·22	0·029
60	6·34	0·027

Nr. 10. 206·5° C.

$a = 9{\cdot}20$ cm. $c = 13{\cdot}35$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	1·050
1	1·13	0·855
2	1·89	0·663
3	2·50	0·556
4	3·02	0·490
6	3·92	0·410
8	4·68	0·358
10	5·36	0·320
12	5·96	0·287
14	6·51	0·260
16	7·00	0·237
18	7·45	0·218
20	7·87	0·200
22	8·25	0·184
24	8·61	0·173
26	8·94	0·160
28	9·25	0·148
30	9·53	0·138
32	9·80	0·128

Nr. 18. 206·5° C.

$a = 12{\cdot}40$ cm. $c = 13{\cdot}30$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·801
1	0·62	0·680
2	1·25	0·581
3	1·79	0·508
4	2·27	0·456
6	3·11	0·389
8	3·84	0·344
10	4·50	0·308
12	5·08	0·277
14	5·61	0·254
16	6·09	0·235
18	6·52	0·219
20	6·97	0·208
22	7·37	0·194
24	7·75	0·181
26	8·21	0·173
28	8·44	0·164
30	8·76	0·154
32	9·06	0·145

Tabelle 5. Variation von H_2O.

Serie II.

Nr. 49. 213·1° C. $a = 2·67$ cm. $c = 2·43$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·116
2	0·22	0·107
4	0·43	0·099
6	0·63	0·091
8	0·79	0·084
12	1·10	0·070
16	1·36	0·060
20	1·58	0·053
24	1·78	0·048
28	1·97	0·044
32	2·13	0·039
36	2·28	0·036
40	2·42	0·034
44	2·55	0·030
48	2·67	0·028
52	2·77	0·026
56	2·87	0·023
60	2·96	0·021

Nr. 50. 214·6° C. $a = 2·32$ cm. $c = 6·94$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·114
2	0·23	0·111
4	0·44	0·103
6	0·64	0·095
8	0·82	0·087
12	1·14	0·075
16	1·42	0·066
20	1·67	0·058
24	1·89	0·052
28	2·08	0·047
32	2·26	0·043
36	2·42	0·039
40	2·57	0·035
44	2·70	0·032
48	2·82	0·029
52	2·93	0·026
56	3·03	0·024
60	3·12	0·022

Nr. 51. 214·3° C. $a = 2·77$ cm. $c = 4·74$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·126
2	0·24	0·115
4	0·46	0·105
6	0·66	0·096
8	0·84	0·088
12	1·17	0·075
16	1·45	0·065
20	1·69	0·057
24	1·90	0·050
28	2·10	0·046
32	2·26	0·042
36	2·43	0·039
40	2·58	0·036
44	2·72	0·034
48	2·85	0·032
52	2·99	0·030
56	3·09	0·028
60	3·20	0·026

Serie VII.

Nr. 31. 206·7° C. $a = 2·92$ cm. $c = 2·72$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·46	—
2	1·15	0·494
3	1·59	0·385
4	1·93	0·309
6	2·47	0·229
8	2·86	0·172
10	3·17	0·137
12	3·42	0·114
14	3·63	0·094
16	3·80	0·080
18	3·95	0·070
20	4·09	0·061
22	4·20	0·054
24	4·30	0·049
26	4·40	0·044
28	4·48	0·040
30	4·56	0·037

Nr. 32. 206·7° C. $a = 3·09$ cm. $c = 3·79$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·756
1	0·40	0·646
2	0·99	0·534
3	1·47	0·431
4	1·86	0·349
6	2·43	0·237
8	2·85	0·186
10	3·19	0·151
12	3·46	0·124
14	3·69	0·104
16	3·88	0·089
18	4·05	0·079
20	4·20	0·070
22	4·33	0·061
24	4·44	0·055
26	4·55	0·049
28	4·64	0·045
30	4·73	0·042

Nr. 33. 206·7° C. $a = 2·99$ cm. $c = 4·67$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·38	—
2	0·93	0·513
3	1·39	0·415
4	1·76	0·343
6	2·35	0·248
8	2·79	0·194
10	3·14	0·155
12	3·42	0·128
14	3·65	0·108
16	3·84	0·093
18	4·02	0·083
20	4·18	0·075
22	4·32	0·066
24	4·45	0·059
26	4·56	0·053
28	4·66	0·047
30	4·74	0·042

Nr. 34. 206·6° C.

$a = 3·00$ cm. $c = 5·72$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·22	—
2	0·60	0·578
3	1·11	0·455
4	1·53	0·368
6	2·15	0·258
8	2·60	0·198
10	2·96	0·163
12	3·26	0·133
14	3·50	0·111
16	3·70	0·093
18	3·88	0·082
20	4·03	0·073
22	4·17	0·065
24	4·29	0·058
26	4·40	0·052
28	4·50	0·047
30	4·59	0·041

Nr. 35. 206·8° C.

$a = 3·41$ cm. $c = 13·23$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·13	—
2	0·26	—
3	0·43	—
4	0·72	0·376
6	1·45	0·318
8	2·04	0·266
10	2·52	0·220
12	2·92	0·181
14	3·26	0·155
16	3·55	0·135
18	3·80	0·117
20	4·02	0·101
22	4·20	0·089
24	4·37	0·078
26	4·52	0·071
28	4·66	0·065
30	4·78	0·058

Nr. 36. 206·7° C.

$a = 2·90$ cm. $c = 6·75$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·20	—
2	0·44	—
3	0·86	—
4	1·35	0·408
6	2·04	0·286
8	2·53	0·210
10	2·91	0·166
12	3·21	0·138
14	3·46	0·115
16	3·68	0·101
18	3·86	0·084
20	4·02	0·070
22	4·14	0·060
24	4·26	0·052
26	4·36	0·048
28	4·45	0·043
30	4·53	0·040

Nr. 41. 206·6° C.

$a = 2·73$ cm. $b = 0·63$ cm. $c = 8·91$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·15	—
2	0·40	—
3	0·74	0·370
4	1·08	0·315
6	1·63	0·236
8	2·05	0·189
10	2·39	0·154
12	2·68	0·129
14	2·91	0·111
16	3·12	0·097
18	3·31	0·085
20	3·47	0·075
22	3·61	0·067
24	3·74	0·060
26	3·85	0·055
28	3·96	0·050
30	4·05	0·046

Nr. 42. 206·75° C.

$a = 3·22$ cm. $c = 3·04$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·51	—
2	1·02	0·525
3	1·47	0·370
4	1·80	0·300
6	2·33	0·229
8	2·74	0·182
10	3·07	0·148
12	3·33	0·122
14	3·56	0·106
16	3·76	0·093
18	3·94	0·080
20	4·09	0·071
22	4·22	0·063
24	4·34	0·058
26	4·45	0·052
28	4·55	0·047
30	4·64	0·041

Nr. 43. 206·75° C.

$a = 3·54$ cm. $c = 13·24$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·13	—
2	0·27	—
3	0·48	—
4	0·79	—
6	1·54	0·335
8	2·13	0·260
10	2·61	0·214
12	3·00	0·178
14	3·32	0·150
16	3·60	0·129
18	3·84	0·110
20	4·05	0·096
22	4·23	0·087
24	4·39	0·079
26	4·55	0·073
28	4·69	0·067
30	4·81	0·061

Nr. 44. 206·8° C.

$a = 3·02$ cm. $c = 6·12$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·26	—
2	0·62	—
3	1·11	0·520
4	1·58	0·420
6	2·28	0·290
8	2·78	0·215
10	3·16	0·170
12	3·47	0·139
14	3·72	0·118
16	3·94	0·100
18	4·13	0·086
20	4·29	0·075
22	4·43	0·065
24	4·55	0·057
26	4·66	0·049
28	4·75	0·043
30	4·83	0·038

Nr. 47. 206·9° C.

$a = 2·74$ cm. $c = 8·92$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	—
1	0·17	—
2	0·37	—
3	0·64	—
4	1·01	0·415
6	1·76	0·310
8	2·31	0·240
10	2·74	0·190
12	3·08	0·152
14	3·35	0·125
16	3·58	0·105
18	3·78	0·090
20	3·94	0·077
22	4·09	0·066
24	4·21	0·057
26	4·32	0·050
28	4·41	0·044
30	4·49	0·039

Tabelle 6. Variation von H_2.

Serie VII.

Nr. 20. 206·5° C.

$a = 6·14$ cm. $b = 9·61$ cm. $c = 13·35$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·340
2	0·70	0·275
4	1·16	0·210
6	1·54	0·184
8	1·89	0·169
12	2·53	0·150
16	3·12	0·134
20	3·64	0·121
24	4·09	0·108
28	4·50	0·097
32	4·85	0·087
36	5·17	0·079
40	5·47	0·072
44	5·74	0·066
48	6·00	0·061
52	6·25	0·056
56	6·47	0·052
60	6·66	0.047
64	6·84	0·043

Nr. 21. 206·7° C.

$a = 5·91$ cm. $b = 19·67$ cm. $c = 13·42$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·174
2	0·50	0·163
4	0·82	0·147
6	1·12	0·141
8	1·39	0·131
12	1·78	0·112
16	2·30	0·094
20	2·65	0·081
24	2·96	0·073
28	3·25	0·068
32	3·62	0·064
36	3·79	0·062
40	4·03	0·059
44	4·26	0·057
48	4·49	0·054
52	4·71	0·052
56	4·91	0·049
60	5·11	0·047

Nr. 22. 206·8° C.

$a = 5·87$ cm. $b = 4·81$ cm. $c = 13·39$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·388
2	0·81	0·318
4	1·39	0·255
6	1·87	0·227
8	2·30	0·184
12	3·03	0·169
16	3·66	0·145
20	4·16	0·127
24	4·69	0·113
28	5·10	0·100
32	5·48	0·090
36	5·82	0·081
40	6·10	0·073
44	6·40	0·066
48	6·65	0·060
52	6·88	0·055
56	7·09	0·050
60	7·29	0·046

Tabelle 7. Variation von CO_2.

Serie VII.

Nr. 27. 206·5° C.
$a = 5·87$ cm. $c = 13·10$ cm.
$d = 4·81$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·611
2	0·83	0·473
4	1·68	0·380
6	2·36	0·305
8	2·91	0·250
12	3·78	0·190
16	4·46	0·151
20	5·02	0·129
24	5·50	0·110
28	5·90	0·093
32	6·25	0·081
36	6·55	0·073
40	6·83	0·065
44	7·09	0·060
48	7·31	0·055
52	7·53	0·051
56	7·71	0·046
60	7·89	0·043

Nr. 28. 206·6° C.
$a = 6·22$ cm. $c = 13·11$ cm.
$d = 9·13$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·568
2	0·88	0·448
4	1·59	0·365
6	2·26	0·305
8	2·82	0·259
12	3·73	0·195
16	4·42	0·154
20	4·98	0·126
24	5·44	0·108
28	5·84	0·093
32	6·19	0·083
36	6·50	0·074
40	6·78	0·066
44	7·04	0·060
48	7·26	0·055
52	7·47	0·051
56	7·67	0·048
60	7·85	0·044

Nr. 29. 206·7° C.
$a = 6·41$ cm. $c = 13·10$ cm.
$d = 13·48$ cm.

t	Δp	$2v$
0	0	0·658
2	0·82	0·470
4	1·64	0·353
6	2·26	0·270
8	2·76	0·233
12	3·61	0·192
16	4·31	0·158
20	4·89	0·135
24	5·40	0·118
28	5·84	0·104
32	6·24	0·092
36	6·57	0·080
40	6·87	0·070
44	7·14	0·064
48	7·38	0·058
52	7·60	0·054
56	7·81	0·050
60	8·01	0·048

10. Zur Veranschaulichung der Resultate dienen die Kurventafeln Fig. 3, 4, 5, 6, 7. Jede Figur enthält die Resultate einer Unterserie, wo nur ein Faktor variiert wurde, während die andere fast konstant ist.

Wie man sieht, hat die Methanolkonzentration einen sehr deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Dagegen ist der Einfluss des Wassers klein und unübersichtlich. Wasserstoff hemmt stark, Kohlendioxyd etwas, aber viel weniger.

Den Einfluss der Temperatur zeigt Fig. 3.

11. Die Auswertung der Versuchsergebnisse. Wenn es sich um eine Reaktion mit einfacher Geschwindigkeitsgleichung erster, zweiter oder dritter Ordnung handelt, geht man wohl am besten so vor, dass man die Gleichung integriert und die Konstante der integrierten Gleichung durch Vergleich mit der empirisch ermittelten Kurve des Reaktionsverlaufes ermittelt. Schon bei homogenen Reaktionen findet man ja aber bisweilen Hemmungen oder Beschleunigungen durch Reaktionsprodukte, gebrochene Potenzen usw., die die Integration und, was praktisch noch viel unbequemer ist, die nachherigen numerischen Rechnungen erschweren.

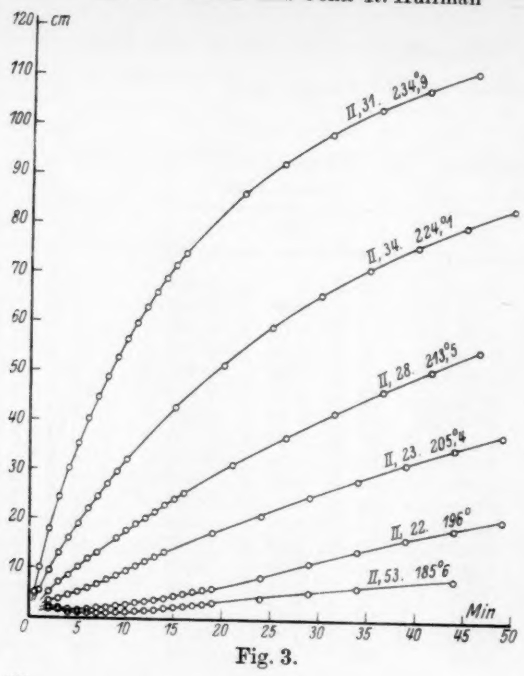

cm
II, 31. 234°9
II, 34. 224°1
II, 28. 213°5
II, 23. 205°4
II, 22. 196°
II, 53. 185°6
Min

Fig. 3.

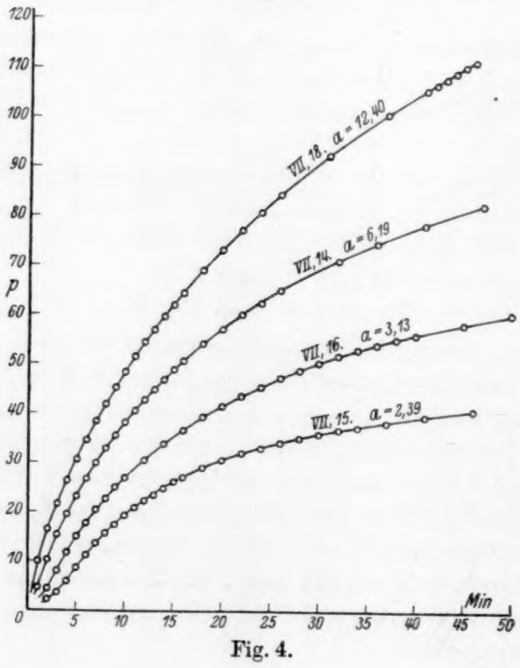
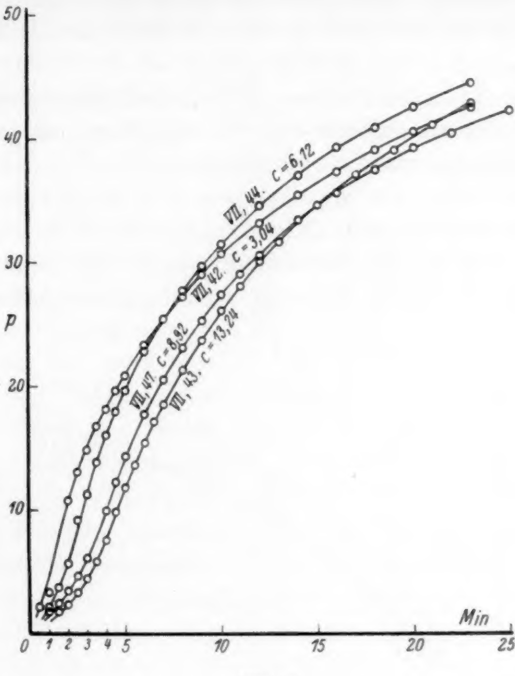
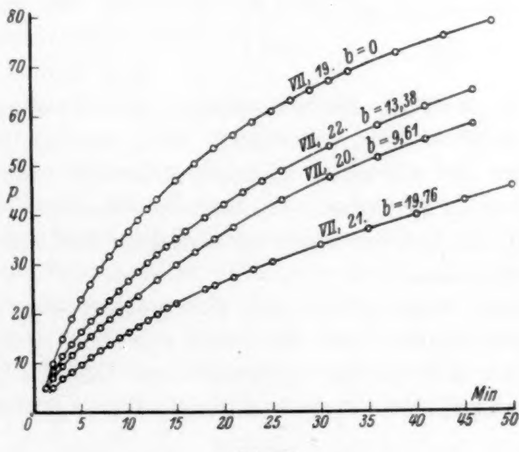

p
VII, 18. a = 12,40
VII, 14. a = 6,19
VII, 16. a = 3,13
VII, 15. a = 2,39
Min

Fig. 4.



50
40
30
p
20
10
0
1
2
3
4
5
10
15
20
25
Min
VII, 44. c = 6,12
VII, 42. c = 3,04
VII, 47. c = 8,92
VII, 43. c = 13,24

Fig. 5.



80
70
60
50
p
40
30
20
10
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Min
VII, 19. b = 0
VII, 22. b = 13,38
VII, 20. b = 9,61
VII, 21. b = 19,76

Fig. 6.

Bei heterogenen Reaktionen kommen solche „Anomalien" bekanntlich so häufig vor, dass sie eher als Regel als als Ausnahme zu betrachten sind, und zwar sind die Ausdrücke der Reaktionsgeschwindigkeit oft so kompliziert, dass es fast hoffnungslos scheint, verschiedene Ausdrücke aufzustellen, zu integrieren und mit dem gefundenen Reaktionsverlauf zu vergleichen.

Wir haben daher den umgekehrten Weg gewählt, indem wir die Reaktionskurven numerisch differentiiert haben, wobei also jeder Versuch ein System von Geschwindigkeitswerten lieferte. Bei der systematischen Variation der einzelnen Variablen haben wir dann

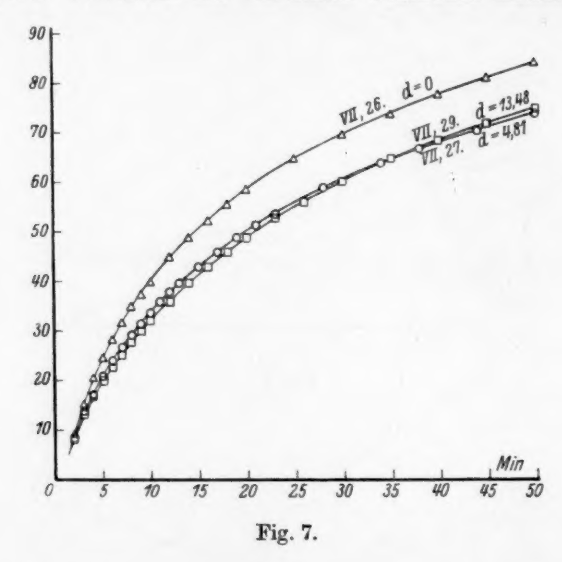


Fig. 7.

versucht, deren Wirkung herauszuschälen. Die Schwierigkeit dieser altbekannten Methode liegt bekanntlich darin, dass die Geschwindigkeitswerte selbst bei sehr guten Messungen ziemlich unsicher werden. Wir haben daher ein kombiniertes Rechen- und Zeichnenverfahren von der Statistik[1]), wo dem unserigen ganz analoge Probleme häufig vorkommen, übernommen.

Die Methode, deren Prinzip den Physikochemikern geläufig sein wird, besteht darin, dass man die durch irgendein Rechenverfahren mit konstanten Zeitintervallen berechneten Differentialquotienten gegen die Zeit auf Millimeterpapier aufträgt. Die so gewonnene Kurve

---

[1]) H. C. Nybølle, Nordic Statistical Journal **1**, 103. 1929.

wird normalerweise etwas wellenförmig sein, wird aber graphisch ausgeglichen, was mit ziemlich grosser Sicherheit ausgeführt werden kann.

Die Genauigkeit kann man aus dem gewonnenen Kurvenbild abschätzen, streuen die Geschwindigkeitspunkte zu stark um die Kurve, muss man das Verfahren mit grösseren Zeitintervallen wiederholen.

Um nun sicher zu sein, dass die ausgeglichenen Differentialquotienten wirklich bei Integration die ursprüngliche Funktion geben, liest man die Kurven wiederum in konstanten, nicht zu grossen Zeitintervallen ab und integriert numerisch. Hat man die Intervalle diesmal so klein gewählt, dass man die Kurve mit hinreichender Genauigkeit durch ein Polygon ersetzen kann, besteht die Integration einfach in einer wiederholten Addition und lässt sich daher auf einer Rechenmaschine (z. B. Brunsviga) sehr bequem ausführen. In vielen Fällen wird die Integration innerhalb der Fehlergrenzen die ursprünglichen Funktionswerte liefern, wenn nicht, muss man, wie a. a. O. angegeben, eine kleine Korrektur anbringen, die letzten Endes darin besteht, dass die Geschwindigkeitskurve parallel der Ordinatenachse verschoben wird. Es würde zu weit führen, hier auf weitere technische Einzelheiten einzugehen[1]). Da wir nicht alle Messungen mit hinreichend kleinen Intervallen vorgenommen haben, haben wir die Reaktionskurve in grossem Massstab auf Millimeterpapier (1 mm Manometerskala gleich 5 mm auf dem Papier) aufgetragen, eine möglichst glatte Kurve hindurchgezogen und die Drucke bei äquidistanten Zeitpunkten (Abszisse) abgelesen und diese als die empirisch ermittelte Ordinate betrachtet. Die Abweichungen

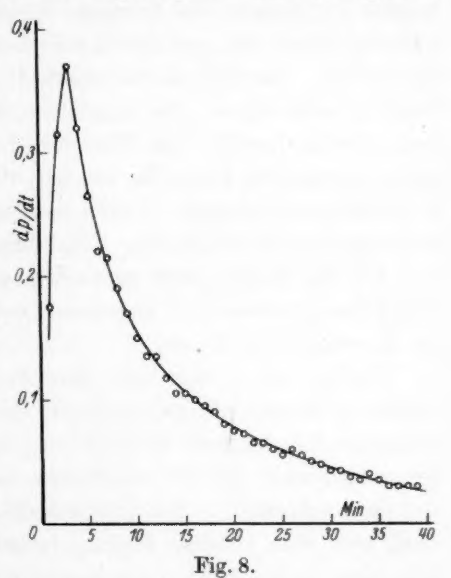


Fig. 8.

[1]) Etwa ein Drittel unserer Versuche wurde in dieser Weise von Fräulein Dr. Alsing, der Rest von J. R. Huffman durchgerechnet.

der ausgeglichenen Kurve von den wirklich bestimmten Punkten waren praktisch Null, d. h. nur selten grösser als der Ablesefehler 0·1 bis höchstens 0·2 mm.

Als Beispiel geben wir oben ein $\left(\frac{dp}{dt}, t\right)$ Diagramm von Versuch Nr. 41, Serie VII (Fig. 8). Die Figur zeigt erstens den charakteristischen „wellenförmigen" Verlauf der rechnerisch ermittelten Kurve der Differentialquotienten und zweitens sehr deutlich ein Phänomen, das immer dort auftrat, wo das Verhältnis zwischen Methanol und Wasser bereits im Anfang des Versuchs klein war, nämlich eine ausgeprägte Induktionsperiode, wo die Geschwindigkeit mit der Zeit steigt statt abzufallen. Diese Induktionsperiode ist auch auf Fig. 4 und 5 sehr deutlich erkennbar. Es handelt sich nicht um eine Autokatalyse, denn kleine Zusätze von Wasserstoff oder Kohlendioxyd können, wie dazu angestellte Versuche zeigten, die Induktionsperiode nicht zum Verschwinden bringen. Wahrscheinlicherweise handelt es sich um die nicht momentan erfolgende Einstellung eines stationären Zustands.

12. Wir wollen jetzt versuchen, aus den gewonnenen empirischen Geschwindigkeitswerten abzulesen, welche Funktion der Konzentration die Geschwindigkeit ist.

Zuerst ergab sich aus den Anfangswerten der Versuche mit variierter Methanolkonzentration, dass die Geschwindigkeit mit genügender Genauigkeit proportional der Wurzel der erwähnten Konzentration war. Da die allerersten Geschwindigkeitswerte wegen der soeben erwähnten Induktionsperiode für diesen Zweck unbrauchbar sind, war eine gewisse Extrapolation auf die Zeit Null notwendig. Wie diese Extrapolation am besten vorgenommen wird, wird aus dem folgenden hervorgehen.

Um die qualitativ sichergestellte Hemmung durch Wasserstoff (siehe S. 285) in Rechnung zu setzen, haben wir uns überlegt, dass eine Hemmung durch irgendeinen Stoff sich gewöhnlich so äussert, dass im Nenner der Geschwindigkeitsausdruck als eine Summe von Konzentrationsverhältnissen oder deren Produkte auftritt. Man kann daher erwarten, dass die reziproke Geschwindigkeit leichter zu behandeln ist als die Geschwindigkeit selbst. Wir bildeten daher für einen Versuch eine Reihe von Werten von $\frac{\sqrt{[M]}}{2v}$, wo $[M]$ der Druck von Methanol und v die Geschwindigkeit bedeutet. Nachher versuchte man in möglichst einfacher Weise diese Grössen als Funktion

der jeweiligen Wasserstoffdrucke anzugeben. Es zeigte sich, dass man eine anfangs gerade, gegen Ende des Versuchs aber stark nach oben gekrümmte Kurve bekam. Wählt man dagegen als Abszisse nicht $[H_2]$, sondern $\frac{[H_2]}{[M]}$, so wird die Kurve während der ganzen Reaktion innerhalb der Fehlergrenzen eine Gerade, d. h. man findet

$$\frac{\sqrt{[M]}}{2v} = I + S\,\frac{[H_2]}{[M]}, \tag{5}$$

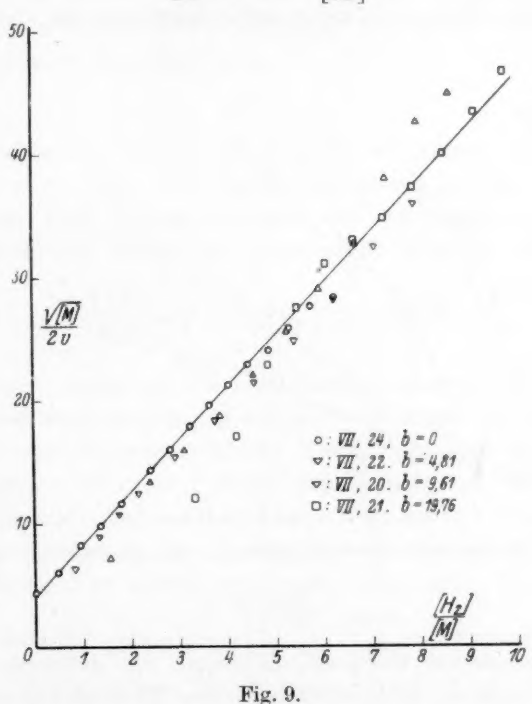


Fig. 9.

wo I und S Konstanten für einen Einzelversuch sind. Zwar war die Gerade nicht immer ideal, aber eben die Versuche, die wir als die genauesten schätzen, gaben immer die beste Annäherung an die gerade Linie. Man muss nun nachsehen, ob I und S irgendwie von den Anfangsbedingungen (bei konstanter Temperatur) abhängen.

In Fig. 9 sind die Resultate der Versuche mit von vornherein zugesetztem Wasserstoff zusammengestellt. Man sieht daraus, dass die Resultate alle auf derselben Geraden liegen. Die etwas grosse Abweichung einer der Kurven kommt sicher daher, dass am Ende des

Versuchs, wo $\frac{[H_2]}{[M]}$ gross ist, die Geschwindigkeit ja klein wird, und eben die kleinen Geschwindigkeiten leicht relativ ungenau werden.

Man muss also sagen, dass I und S beide unabhängig vom zugesetzten Wasserstoff sind.

Betrachten wir nun die Kurven mit variiertem Methanoldruck (Fig. 10), so sieht man, dass die Geraden die Ordinatenachse alle in demselben Punkt (I) schneiden, dass aber die Neigungen verschieden sind. Eine der Kurven ist zwar ziemlich krumm, da aber sowohl die

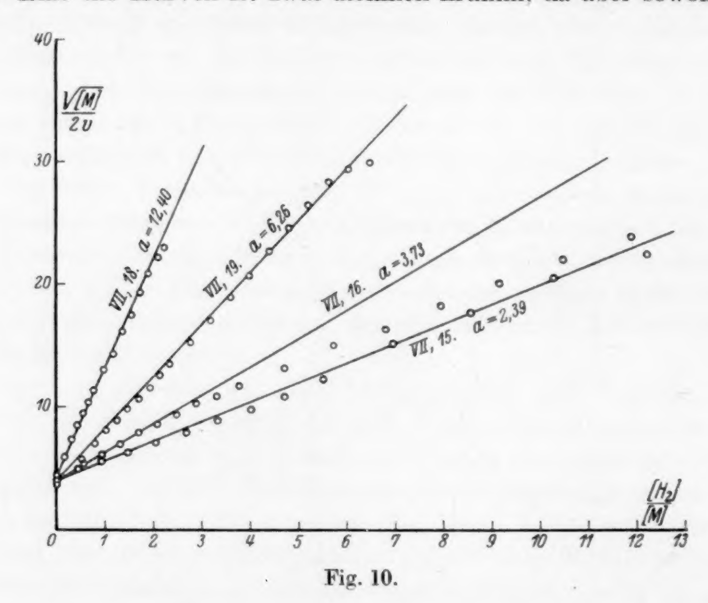


Fig. 10.

Kurve mit kleinerem wie auch diejenigen mit grösserem Methanoldrucke gute Geraden sind, haben wir diese Abweichung als Versuchsfehler gedeutet und für diese Kurve nur die Anfangsneigung genommen.

Unter diesen Voraussetzungen findet man, dass S proportional dem Anfangsdruck von Methanol, a, ist.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	a	S	$\frac{S}{a}$
VII, 18	12·40	8·9	0·72
VII, 19	6·26	4·24	0·68
VII, 16	3·73	2·33	0·63
VII, 15	2·39	1·61	0·68

Eine solche Abhängigkeit scheint aber beim ersten Anklick etwas befremdend, denn wieso kann die Geschwindigkeit zu irgendeiner Zeit eine Funktion des Zustands zur Zeit Null sein? Zur Erklärung gibt es eigentlich nur die Möglichkeit, dass S entweder proportional $[M]+[CO_2]$ oder mit $[M]+\frac{1}{3}[H_2]$ ist, denn diese beiden Grössen sind, wenn weder Kohlendioxyd noch Wasserstoff von vornherein zugesetzt sind, in einem Versuch konstant gleich a. Da nun S von dem zugesetzten Wasserstoff unabhängig war, bleibt nur die Möglichkeit offen, dass in der Gleichung

$$S = a \cdot f \tag{6}$$

die Grösse a als die Summe $[M]+[CO_2]$ aufzufassen ist, während f unabhängig von a ist. Für die Versuche mit konstanter Anfangskonzentration von Wasser (c), aber mit variiertem Methanol und eventuell noch mit Zusatz von Wasserstoff, gilt also die Formel

$$\frac{\sqrt{[M]}}{2v} = I + f[H_2] + f[H_2] \cdot \frac{[CO_2]}{[M]}. \tag{7}$$

Um diesen Ausdruck zu verifizieren, haben wir weiterhin den Kohlendioxyddruck variiert. Qualitativ bekommt man dadurch, wie Fig. 11 zeigt, den erwarteten Effekt, S steigt mit wachsendem Kohlendioxyddruck an, während I davon unabhängig ist. Quantitativ ist aber die Wirkung entschieden zu klein. Nun waren in allen den bisher diskutierten Versuchen die Anfangskonzentrationen (c) von Wasser (fast) konstant. Also kann f noch von c abhängen. Wenn wir daran festhalten, dass die gefundenen $\left(\frac{\sqrt{[M]}}{2v}, \frac{[H_2]}{[M]}\right)$-Kurven wirklich gerade sind, dass also f für einen Einzelversuch konstant ist, gibt es nur die eine Möglichkeit, dass f noch eine Funktion von $[H_2O]+[CO_2]$ ist. Zwar sind auch $[H_2O]+\frac{1}{3}[H_2]$, $[M]+[CO_2]$ und $[M]+\frac{1}{3}[H_2]$ während eines einzelnen Versuchs zeitlich konstant, aber diese scheiden wegen früher angeführten Betrachtungen aus.

Wir müssen also den Einfluss vom Wasser näher untersuchen. Sowohl in Serie II wie in Serie VII haben wir dies getan, die Resultate sind ja aber nicht ohne weiteres vergleichbar, indem der Katalysator in Serie VII bei jedem Versuch reaktiviert wurde, in Serie II dagegen nicht. Trotzdem haben wir dieselbe Abhängigkeit von den

Konzentrationen von Methanol und Wasserstoff und auch die Proportionalität von f mit a gefunden.

Die Versuche mit Variation des Wassers gaben aber bei den zwei Serien verschiedene Resultate.

In Serie II war I, wie Fig. 12 zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von c, und S wird kleiner, wenn c vergrössert wird. In Serie VII fanden wir, wie Fig. 13 zeigt, eine deutliche Zunahme von I

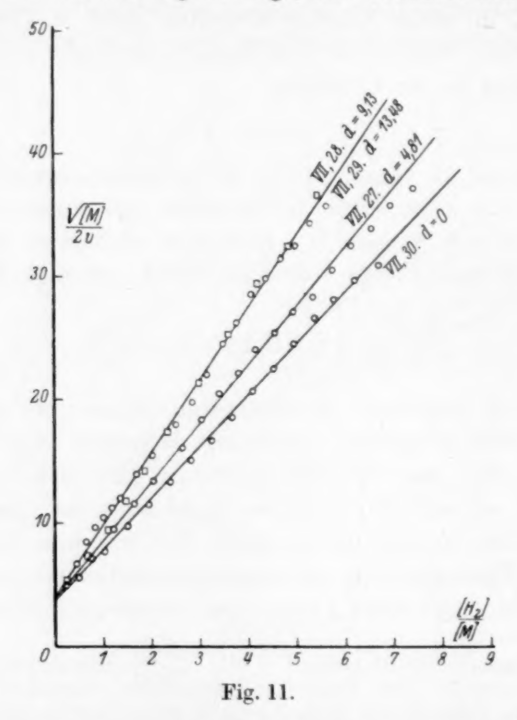


Fig. 11.

mit wachsendem Wasserdampfdruck (c). Dies bedeutet, wie man sieht, ein eigentümliches Verhalten der Anfangsgeschwindigkeit, indem sie mit zunehmender Wasserkonzentration abnimmt. Sicherheitshalber wurden daher die Experimente mit Variation von c der Serie VII wiederholt, aber das Resultat blieb dasselbe. Was S betrifft, sieht man, dass sie in Serie VII mit wachsendem c steigt.

Es ist dann selbstverständlich unmöglich, die Resultate der zwei Versuchsserien in einer gemeinsamen Formel auszudrücken, sobald man auch Änderungen in c berücksichtigen will. Es scheint aber, dass man etwas weiter kommen kann: Betrachtet man statt S und I

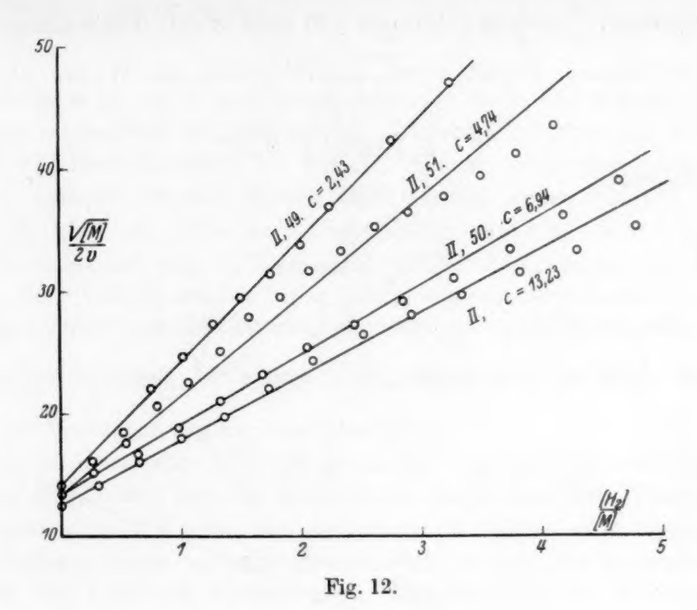

50
40
30
20
10
√[M] / 2v
1
2
3
4
5
[H₂] / [M]
II, 49. c = 2,43
II, 51. c = 4,74
II, 50. c = 6,94
II, c = 13,23

Fig. 12.

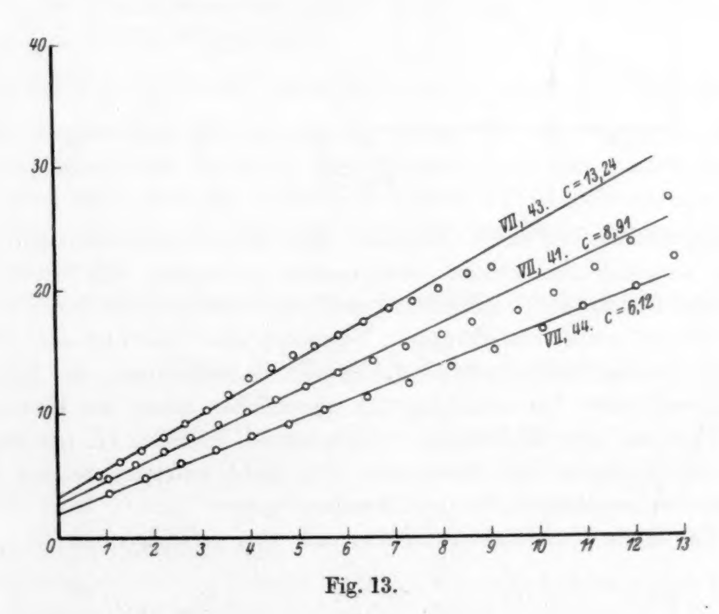

40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
VII, 43. c = 13,24
VII, 41. c = 8,91
VII, 44. c = 6,12

Fig. 13.

das Verhältnis $\frac{S}{I} = \frac{f}{I}(a+d) = \varphi(a+d)$, zeigt es sich, dass φ näherungsweise die folgende Funktion von Kohlendioxyd und Wasser ist:

$$\varphi = \frac{k_2}{k_3 + [CO_2] + [H_2O]} \tag{8a}$$

oder, da immer

$$[CO_2] + [H_2O] = c + d,$$

$$\varphi = \frac{k_2}{k_3 + c + d}. \tag{8b}$$

In Fig. 14 haben wir $\frac{1}{\varphi} = (a+d)\frac{I}{S}$ (Serie VII) als Ordinate gegen $c+d$ als Abszisse aufgetragen. Wie man sieht, liegen die Punkte

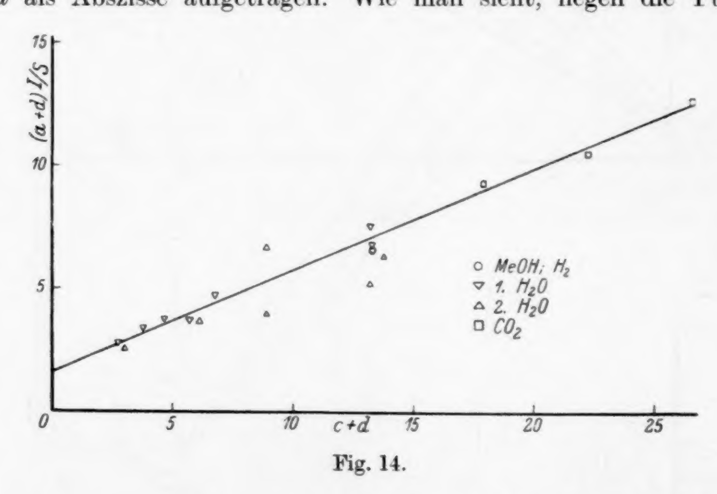


Fig. 14.

näherungsweise auf einer Geraden. Die zwei übereinanderliegenden, stark ausgefallenen Punkte entsprechen Versuchen, die unter fast gleichen Bedingungen ausgeführt sind, und müssen also durch „Versuchsfehler" stark entstellt sein. „Versuchsfehler" bedeutet aber sicher irgendwie eingetretene unreproduzierbare Veränderungen des Katalysators und nicht Versuchsfehler im eigentlichen Sinne des Wortes.

Eine ähnliche Abhängigkeit findet man bei Serie II, nur waren hier die Versuche mit variiertem CO_2 nicht zufriedenstellend und können daher nicht einbezogen werden.

Für beide Versuchsserien haben wir also gefunden

$$\frac{V[M]}{2v} = I + S\frac{[H_2]}{[M]} = I\left(1 + \varphi(a+d)\frac{[H_2]}{[M]}\right) = I\left(1 + \varphi[H_2] + \varphi[H_2]\frac{[CO_2]}{[M]}\right). \tag{9}$$

Die Konstanten sind:

	k_2	k_3
Serie VII	0·12	0·19.

In Serie II war I unabhängig von c, in Serie VII dagegen nicht, sondern angenähert proportional $\sqrt{c}$. Daraus folgt, dass nur die Versuche von Serie II durch die Formel (9) widerspruchsfrei dargestellt werden können. Denn I ist, wie schon gezeigt, weder von $[CO_2]$ noch von $[H_2]$ abhängig. Also kann die Abhängigkeit von I von c nur als eine Abhängigkeit von $[H_2O]$ gedeutet werden. Das geht aber wiederum nicht, denn erstens wächst I mit $[H_2O]$, was von vornherein unwahrscheinlich ist, und zweitens würde dadurch nicht die lineare Abhängigkeit zwischen $\frac{\sqrt{[M]}}{2v}$ und $\frac{[H_2]}{[M]}$ in einem Einzelversuch, die sich aus den Versuchen ergibt, herauskommen.

Wenn man daher nicht die ganze hier versuchte Darstellung verwerfen will, bleibt nur die Möglichkeit übrig, dass das Wasser, das ja zuerst eingefüllt wird, den aktivierten Katalysator in irgendeiner irreversiblen Weise teilweise desaktiviert, so dass die verschiedenen Werte von I einfach verschiedenen Aktivierungen des Katalysators entsprechen.

13. Die Temperaturabhängigkeit wurde aus Versuchen mit $a \sim$ 6·5 cm und $c \sim 13$ cm bestimmt.

In der Fig. 15 sind die Logarithmen von I gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, sowohl für die Serie II wie auch für Serie VII. Es zeigt sich, dass die zwei Serien mit derselben Aktivierungswärme von I verträglich sind, aber auch dass die I-Werte von Serie VII stärker streuen als diejenigen von Serie II, was den Vergleich der Aktivierungswärmen unsicher macht.

Die Kurven der Figur können zahlenmässig wie folgt ausgedrückt werden:

$$\text{Serie II:} \quad \log \frac{1}{I} = -\frac{6470}{T} + 12{\cdot}19$$

$$\text{Serie VII:} \quad \log \frac{1}{I} = -\frac{6470}{T} + 12{\cdot}83.$$

Es wird $-\log I$ angegeben, weil $\frac{1}{I}$ den Charakter einer Geschwindigkeitskonstante hat.

Das Auftreten von Wurzel $[M]$ in der Geschwindigkeitsgleichung zeigt bereits, dass die oben ermittelte Aktivierungswärme nicht als

die „wahre“ betrachtet werden kann, denn die Geschwindigkeitskonstante $\frac{1}{I}$ muss mindestens eine Gleichgewichtskonstante enthalten. Ebenso ist es vorläufig nicht möglich, irgendwelche Folgerungen aus der numerischen Grösse der Häufigkeitsexponente zu ziehen[1]).

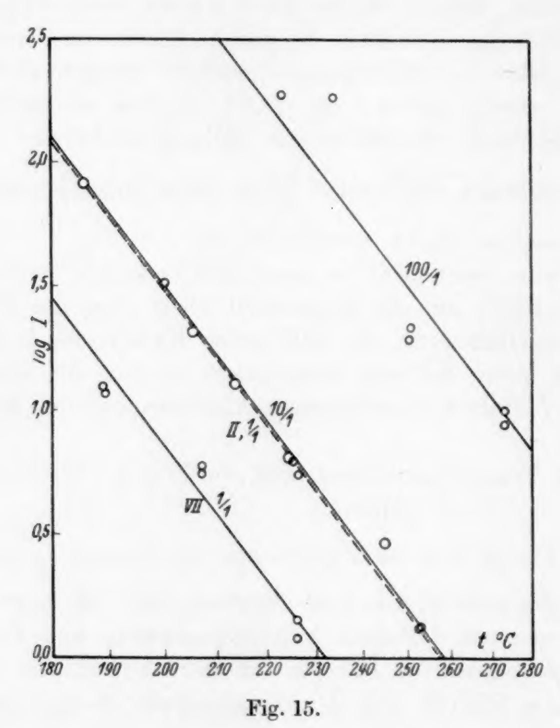


Fig. 15.

Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{S}{I}$ ist viel kleiner als die von $\frac{1}{I}$, und zwar sinkt $\frac{S}{I}$ mit steigender Temperatur. Unser Versuchsmaterial bei variierter Temperatur ist aber zu klein, um auch die Temperaturabhängigkeit von $\frac{S}{I}$ einigermassen genau angeben zu können. Die Werte für $\frac{S}{I}$ von Serie VII sind kleiner wie die von

[1]) Es wird vorgeschlagen, diesen Ausdruck für die Konstante H in der Gleichung $\log k = -\frac{A}{T} + H$ zu gebrauchen.

Serie II, um einen Faktor von 0·5—1, Variation des Katalysators ändert also $\frac{S}{I}$ viel weniger als $\frac{1}{I}$.

14. Versuche mit variierter Zusammensetzung des Katalysators. Wie schon erwähnt, wurden auch Versuche mit Katalysatoren von der ungefähren Zusammensetzung 10 : 1, 100 : 1 und 1000 : 1 Atome Mg/Atome Cu ausgeführt. Man hätte nun erwarten können, dass die Kristallite bei den grösseren Verdünnungen weniger Gelegenheit zu Rekristallisation haben würden, und dass daher die Stabilität der verdünnteren Katalysatoren die grössere wäre. Dies war aber nicht der Fall. Ganz wie bei dem Katalysator 1:1 fanden wir auch hier eine Abnahme der Aktivität mit der Zeit. Auch die reaktivierende Wirkung von Luft wurde hier beobachtet oder vielmehr, sie wurde bei den Versuchen mit 10 : 1 entdeckt und dann bei sowohl 1:1 als bei 100 : 1 wiedergefunden. Wie S. 275 näher erörtert, waren die verdünnteren Katalysatoren alle schwieriger (langsamer) zu reduzieren. Einigermassen parallel damit ging auch die katalytische Aktivität.

Um dies deutlich zu zeigen, wollten wir nun auch den Temperaturkoeffizient der Katalyse mit aktiviertem Katalysator bestimmen. Es wurde aber bei zunehmender Verdünnung zunehmend schwieriger, die Geschwindigkeit für diesen Zweck hinreichend genau zu bestimmen.

Bei 10 : 1 verlief alles noch programmässig. Die Gasanalysen ergaben ein Verhältnis $H_2:CO_2$ von 3:1 und Auftragung von $\frac{\sqrt{[M]}}{2v}$ gegen $\frac{[H_2]}{[M]}$ gab gute Geraden. Wie die Beispiele der untenstehenden Tabelle zeigen, zeigen die Gasanalysen aber bei 100 : 1 einen grossen Defekt an CO_2 und bei 1000 : 1 bestand die Gasmischung fast nur aus Wasserstoff.

	1 : 1	10 : 1	100 : 1	1000 : 1
% CO_2	24·5	23·7	14·5	1·2
% CO	0·0	0·4	0·6	0·2
% H_2	74·0	74·9	84·1	97·2

Bei diesen zwei Katalysatoren war es infolgedessen unmöglich, die Geschwindigkeit und die Zusammensetzung der Gasmischung während des Versuchs aus den Druckmessungen allein zu berechnen. Bei dem Katalysator 100 : 1 könnten wir noch einen Wert der Anfangs-

geschwindigkeit ableiten, der grössenordnungsweise mit dem richtigen Wert zusammenfallen muss[1]), und deren Temperaturabhängigkeit ermitteln. Bei 1000 : 1 war die Störung durch die zugemischten Magnesiumverbindungen zu gross, um irgendeine Anwendung der Versuchsresultate zu erlauben.

5 g gefälltes $Mg(OH)_2$ allein hatte nur eine geringfügige Wirkung auf die Mischung von Methanol- und Wasserdampf.

In der Fig. 15 sind nun die Versuche mit variiertem Katalysator eingetragen. Wie man sieht, wird die Geschwindigkeit der Katalyse kleiner, je verdünnter der Katalysator ist, bei gleichbleibender Kupfermenge.

Ob dies nun davon herrührt, dass die Kupferteilchen bei steigender Verdünnung immer mehr von Magnesia eingehüllt werden oder davon, dass wirklich ein zu grosser Dispersitätsgrad des Kupfers die Aktivität vermindert, können wir auf dieser Grundlage vorläufig nicht sagen. Dazu sind ergänzende, noch nicht ausgeführte Versuche notwendig.

Nach dem Abschluss der Hauptversuche haben wir noch eine Reihe von orientierenden Versuchen über Katalysatorgemische mit kleinerem Magnesiumgehalt, aber immer 0·1 mg atom. Kupfer enthaltend, angestellt.

Es war uns dabei unmöglich, einen aktiven Katalysator aus reinem Kupferhydroxyd, das selbstverständlich im Ofen sofort in Kupferoxyd verwandelt wird, darzustellen.

Auch aus Cuprooxyd haben wir nur inaktive Reduktionsprodukte darstellen können. Schon bei einem Verhältnis $Mg : Cu$ von 1:10 zeigte sich aber eine gewisse Aktivität. Bei 1 : 2 bis 2 : 1 fanden wir ein flaches Maximum, und dann wieder, wie vorher erwähnt, eine Abnahme bei grösserem Magnesiumgehalt.

15. Es ist bemerkenswert, dass die aktiven und die inaktiven Katalysatoren äusserlich verschieden sind: Ein roter Katalysator war immer inaktiv bei Temperaturen in der Nähe von 200°. Dagegen war ein schwarzer Katalysator mit nur einer etwas zweifelhaften Ausnahme immer aktiv. Diese Beobachtung wurde schon früher bei der Untersuchung der Methanolbildung und Spaltung von einem von uns (Christiansen) gemacht und konnte also nochmals bestätigt werden.

---

[1]) Die Geschwindigkeit der Druckänderung muss man ja immer mit einem Faktor von der Grössenordnung 1 multiplizieren, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen.

Ähnliches ist schon lange von der Hydrierung von Äthylen bekannt[1]), PEASE[2]) bemerkt ausdrücklich, dass die dunkleren Katalysatoren immer die aktivsten sind.

Zum Schluss sei noch hinzugefügt, dass Zusatz von Kohlenoxyd nur eine geringfügige Änderung des Reaktionsverlaufs hervorbringt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2$$

katalysiert durch Kupfer bei Temperaturen von 190° bis 250° untersucht. Es wurden immer etwa $^1/_{10}$ mg atom. Kupfer mit variierendem Zusatz von Magnesiumhydroxyd, in den Hauptversuchen 0·7 Atom Mg/ Atom Cu angewandt.

2. Der Katalysator wird mit der Zeit weniger aktiv, konnte aber durch Luftbehandlung reaktiviert werden. Bei Wiederholung der Behandlung steigt die Aktivität nur bis zu einem gewissen Maximalwert.

3. Wird wesentlich mehr Magnesium als oben angegeben dem Kupfer zugesetzt, wird diese maximale Aktivität kleiner.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit v kann folgenderweise ausgedrückt werden:

$$\frac{\sqrt{[M]}}{2v} = I\left(1 + \varphi \cdot [H_2] + \varphi [H_2] \frac{[CO_2]}{[M]}\right),$$

wo I und φ Grössen sind, die konstant sind, solange nur die Anfangskonzentrationen von Methanol und Wasserstoff variiert wird.

Die Anfangsgeschwindigkeit ist also der Wurzel der Methanolkonzentration direkt proportional, während Wasserstoff ziemlich stark hemmt.

5. Der Einfluss von Kohlenoxyd auf die Geschwindigkeit war geringfügig.

6. Die Temperaturabhängigkeit der Konstante $\frac{1}{I}$ kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$-\log_{10} I = -\frac{6470}{T} + 12{\cdot}19.$$

Für den Vergleich dieses Ausdrucks mit anderen analogen sei bemerkt: a) dass in den betreffenden Versuchen 0·090 mg atom.

---

[1]) R. N. PEASE, J. Am. chem. Soc. 45, 1196. 1923. [2]) R. N. PEASE, J. Am. chem. Soc. 45, 2235. 1923.

Kupfer als Katalysator angewandt wurden, b) dass die Umrechnung von Drucken in Totalmengen (in mg Mol gerechnet) von Gas im Reaktionsgefäss + schädlichem Raum durch folgende Formel geschieht:

$$\text{Anzahl von Millimolen} = \text{Druck in Zentimetern} \left(\frac{3{\cdot}93}{T} + 0{\cdot}00118\right),$$

c) dass 7·80 cm an unserem Manometer = 1 cm Quecksilber (25°), und d) dass die Zeit in Minuten gerechnet ist.

Zum Abschluss dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Bilmann, der uns Arbeitsplatz und die Institutsmittel wohlwollend zur Verfügung gestellt hat.

Der Aufenthalt des einen von uns (Huffman) in Kopenhagen wurde durch ein Stipendium von dem American-Scandinavian-Foundation ermöglicht, wofür wir auch hier danken.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.
September 1930.

Bücherschau.

Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, von Dr. W. Heisenberg, o.ö. Professor für theoretische Physik an der Universität Leipzig. VIII + 120 Seiten. 8°. 22 Abbildungen. S. Hirzel, Leipzig 1930. Geh. RM. 7.—, geb. RM. 8.50.

Die Absicht dieses Buches ist nicht, den Leser in den formalen Apparat der Quantenmechanik einzuführen, sondern dessen physikalische Begründung und Bedeutung zu zeigen. An erster Stelle steht also die Untersuchung, wie durch experimentelle Befunde eine Kritik der klassischen Begriffsbildungen, wie Ort, Geschwindigkeit, Feldstärke usw. notwendig wird. Die Durchführung dieser Kritik, insbesondere die Diskussion der Ausführbarkeit von Experimenten, die zur Messung dieser physikalischen Grössen geeignet sind, führt dann auf die Auffassung, die der Quantenmechanik zugrunde liegt, und die zuerst und am klarsten in den Arbeiten des Verfassers und denen von Bohr ausgesprochen wurde. Auf diese Weise wurde eine widerspruchsfreie Interpretation der Quantentheorie möglich; die scheinbaren logischen Widersprüche in der Vor-Heisenbergschen Quantentheorie verschwinden, sobald man sich darauf beschränkt, von prinzipiell beobachtbaren Grössen zu reden, und die irrationalen Züge, die in der Theorie noch bleiben (statistischer Charakter, Dualismus Wellen—Korpuskeln), erweisen sich als verbunden mit den komplizierten und notwendig unkontrollierbaren Störungen, die eine Beobachtung auf den beobachteten Gegenstand ausüben muss.

Der mathematische Anhang gibt die Möglichkeit, sich rasch über die logischen Zusammenhänge der in den ersten Abschnitten benutzten Resultate der Theorie zu orientieren, ohne natürlich eine erschöpfende Darstellung geben zu wollen.

Durch seine Problemstellung, sowie durch die Klarheit, mit der die Diskussion dieser Probleme durchgeführt ist, wird das Buch sowohl für den Leser interessant, der den formalen Apparat der Theorie beherrscht und ein tieferes Verständnis ihres Inhalts wünscht, als für den, der sich vor dem Erlernen der mathematischen Methoden die physikalischen Ausgangspunkte und Ziele vor Augen führen möchte.

R. Peierls.

L'Atomistica moderna e la Chimica, von M. Haissinsky. XIII + 314 Seiten. Verlag Ulrico Hoepli. Preis L. 35.—.

Dies Buch soll etwa das möglichst leicht verständlich geben, was der Chemiker von der modernen Physik wissen muss, um nicht hoffnungslos hinter seiner Zeit zurück zu bleiben. Aus dieser Zielstellung ergibt sich die Weite des behandelten Gebiets. Mit grossem Fleiss sind alle nur möglichen Dinge in die Darstellung eingearbeitet worden und wir wünschen dem Buche einen weiten Leserkreis italienischer Zunge. Da wir in deutscher Sprache heute über sehr gute Einführungen in dieses Gebiet verfügen, brauchen wir das Erscheinen des Buches gewissermassen nur platonisch zu registrieren.

v. Simson.

Lecture Experiments in Optics, von B. K. Johnson, 106 Seiten. Arnold & Co., London 1930. Preis 8/6.

Das vorliegende Buch will kein Lehrbuch der Optik sein, sondern möglichst genaue Anweisungen für die Ausführung von Vorlesungsversuchen über Optik bringen. Der Stoff ist unter die folgenden Kapitel aufgeteilt: Beschreibung des Projektionsapparates, Geradlinige Ausbreitung des Lichtes, Reflexion und Brechung, Spiegel und Linse, Photometrie, Das Auge, Optische Instrumente, Das Spektrum und die Farben, Polarisiertes Licht, Interferenz und Beugung, Der Vorlesungsraum und seine Ausstattung.

Es sind etwa die Versuche besprochen, die in einem allgemeinen Kolleg über Physik an Hochschulen gezeigt werden. Der Wert des Buches liegt in den äusserst sorgfältig mitgeteilten experimentellen Einzelheiten und den übersichtlichen Figuren, die es für jeden, der optische Versuche vorzuführen hat, wertvoll machen werden.

Czerny.

The Structure of Line Spectra, von L. Pauling und S. Goudsmit. McGraw Hill Publishing Co. Ltd., London 1930.

Das vorliegende Buch ist das dritte der von F. K. Richtmeyer herausgegebenen „International Series in Physics", einer Sammlung, die der deutschen Sammlung „Struktur der Materie" in Zweck und Ziel sehr ähnlich ist. In diesem Sinne ist das Buch von Pauling und Goudsmit speziell als ein Pendant zu Hunds bekanntem Buche „Linienspektren und periodisches System der Elemente" zu betrachten, das 1927 erschien. Beide Bücher behandeln dasselbe Gebiet, nämlich die Deutung der Atomspektren auf Grund der Quantentheorie und haben sowohl in der Einteilung wie auch in der Art der Behandlung des Stoffes vielfache Ähnlichkeit. Da der Hauptteil des Buches theoretischer Natur ist, so sahen sich die Autoren vor die schwierige Frage gestellt, in welcher Form sie die Theorie darstellen sollten. Bei dem heutigen Stande der Quantenmechanik ist es ja durchaus möglich, sämtliche Erscheinungen aus dem Gebiet der Atomspektren streng nach den Prinzipien der Quantenmechanik zu behandeln, ohne das Bohrsche Atommodell in seiner anschaulichen Form heranzuziehen. Dass die Autoren diesen Weg nicht eingeschlagen haben, sondern neben den Ableitungen auf Grund der Quantenmechanik auch die Darstellung mit Hilfe des Atommodells und seines Vektorgerüstes ausgiebig benutzen, ist durchaus zu begrüssen. Denn es dürfte für den nicht extrem theoretisch eingestellten Leser, insbesondere also für den praktischen Spektroskopiker, kaum möglich sein, sich durch die Fülle der Erscheinungen hindurchzufinden, ohne das anschauliche Hilfsmittel des Modells. Referent möchte meinen, dass die Verfasser in ihrer Art der Darstellung einen sehr glücklichen Mittelweg gefunden haben, der sowohl den Anforderungen an theoretische Strenge wie auch dem Wunsche nach Anschaulichkeit gerecht wird.

Der Inhalt bringt ziemlich alles, was zu dem weiten Gebiet der Atomspektren gehört. Ein kurzer Überblick über denselben wird am besten durch Angabe der Überschriften der 12 Kapitel vermittelt, in die das Buch eingeteilt ist: 1. Atomtheorien und Atommodelle. 2. Stationäre Zustände des Wasserstoffatoms. 3. Termwerte für alkaliähnliche Atome. 4. Das rotierende Elektron und die Feinstruktur der alkaliähnlichen Spektren. 5. Das Vektormodell für alkaliähnliche Atome.

6. Das Vektormodell für Atome mit zwei Valenzelektronen. 7. Das Vektormodell für Atome mit mehreren Elektronen. 8. Die Intensität und Polarisation der Spektrallinien. 9. Das PAULI-Prinzip und das periodische System der Elemente. 10. Röntgenspektren. 11. Hyperfeinstruktur und Kernmoment. 12. Magnetische Phänomene ausser dem ZEEMAN-Effekt. Anhang. Das Buch ist in allen seinen Teilen dem neuesten Stand der Forschung angepasst. Wenn wir aus dem reichen Inhalt zwei Abschnitte hervorheben sollen, in denen auch gegenüber dem Buche von HUND Neues geboten wird, so seien die Gesetze für die Termaufspaltungen in Multiplettspektren und das Kapitel über die Hyperfeinstruktur erwähnt. Auf die Struktur einzelner Spektren wird im allgemeinen nicht eingegangen, nur im Anhang sind die Spektren von Eisen und Neon als zwei besonders charakteristische Beispiele behandelt.

Das Buch ist, wie die Verfasser auch in ihrem Vorwort angeben, in erster Linie für diejenigen bestimmt, die auf dem Gebiet der Spektroskopie praktisch oder theoretisch arbeiten wollen. Der physikalische Chemiker, für den die Atomspektren ja nicht von so hoher Bedeutung sind wie die Bandenspektren, wird in dem vorliegenden Buche in manchen Abschnitten vielleicht des Guten ein wenig zu viel finden. Bei geschickter Auswahl der Lektüre wird aber auch er sich in diesem Buche aufs beste über die Tatsachen und Probleme aus dem Gebiet der Atomspektren informieren können, die auch für sein Arbeitsgebiet von Bedeutung sind.

Die Ausstattung des Buches ist vortrefflich. *W. Grotrian.*

Das ultrarote Spektrum, von CLEMENS SCHAEFER und FRANK MATOSSI. Bd. X der Sammlung Struktur der Materie, VI + 400 Seiten. Julius Springer, Berlin 1930. Preis geh. M. 28.—, geb. M. 29,80.

Bei der ständig wachsenden Zahl der Veröffentlichungen über das Ultrarot wurde das Fehlen einer ausführlichen zusammenfassenden Darstellung des Gebietes schon vielfach unangenehm empfunden. Dies Bedürfnis hat im Ausland schon mehrfach zur Veröffentlichung derartiger Bücher geführt (J. LECOMTE, Le spectre infrarouge Paris 1928; F. I. G. RAWLINS und A. M. TAYLOR, Infrared analysis of molecular structure, Cambridge 1929), denen jetzt auch ein Buch in deutscher Sprache folgt. Wenn das Buch auch den Umfang des Buches von LECOMTE nicht ganz erreicht, so unterscheidet es sich doch dadurch vorteilhaft von ihm, dass es mehr Wert auf ein klares Herausarbeiten der theoretischen Zusammenhänge legt. Von dem Buch von TAYLOR und RIDEAL unterscheidet es sich durch den mehr als doppelt so grossen Umfang, wodurch es möglich wird, die verschiedenen Probleme eingehender darzustellen. Dank der straffen und übersichtlichen Disposition des Buches und des guten Sach- und Namenregisters sind die zahlreichen Zitate im Bedarfsfalle leicht aufzufinden und zu verwerten.

Die Grenze zwischen dem sichtbaren und dem ultraroten Spektrum ziehen die Verfasser in der Weise, dass sie „nur solche Tatsachen berücksichtigen, die als Lebensäusserung der Moleküle gelten können, ohne Mitwirkung der Elektronen". Deshalb mussten z. B. diejenigen Arbeiten unberücksichtigt bleiben, die sich mit dem Emissionsspektrum von Metallen oder einfachen Gasen beschäftigen, da diese Spektren zwar im Ultrarot liegen, aber dem Atom zuzuschreiben sind. Der Inhalt des Buches ist in fünf Kapitel geteilt. Das erste Kapitel bringt eine Darstellung

der experimentellen Hilfsmittel. Auf eine kurze Beschreibung der verschiedenen Konstruktionen von Thermosäulen, Mikroradiometer usw. folgt eine Darstellung der verschiedenen Apparate zur Zerlegung der Strahlung vom Spektrometer bis zur Quarzlinsenmethode, ein weiterer Abschnitt ist den spezielleren Hilfsmitteln, wie polarisiertem Licht, Elimination falscher Strahlung und den an den Ergebnissen anzubringenden Korrekturen gewidmet. Im zweiten Kapitel wird eine kurze Darstellung der schwarzen und nicht schwarzen Strahlung und ihrer Messung gegeben. Die Beziehungen zur MAXWELLschen Theorie werden eingehend im dritten Kapitel behandelt, und zwar zunächst die MAXWELLsche Beziehung und dann die optischen Konstanten der Metalle, die Versuche an Metallgittern und schliesslich die Resonanzversuche mit langen Wellen. Das vierte und grösste Kapitel ist dem Spektrum von Gasen und Flüssigkeiten gewidmet. Hier kommt die Theorie wesentlich mehr zu Worte als in den vorhergehenden Kapiteln. So wird auf 23 Seiten die Theorie der Bandenspektren gegeben, ausgehend von der BOHRschen Fassung der Quantentheorie, um dann später zur Wellenmechanik überzugehen. Die Ergebnisse dieses Paragraphen werden zunächst auf zweiatomige Gase angewandt, dann auf dreiatomige Moleküle und schliesslich auf einige mehratomige Moleküle. Auch die Intensitätsfragen und der Einfluss von Druck und Temperatur werden berücksichtigt. In dem letzten Paragraphen dieses Kapitels werden die experimentellen Ergebnisse bei denjenigen organischen Gasen und Dämpfen behandelt, die infolge ihres komplizierten Baues der theoretischen Deutung schwer zugänglich sind. Das fünfte und letzte Kapitel beginnt mit der BORNschen Theorie der Kristallgitter. Darauf folgen Paragraphen über die Eigenschwingungen der festen Elemente und der zweiatomigen Kristalle. Weiter werden die komplizierteren Kristalle eingehend behandelt. Hieran schliessen sich Fragen der Kristallstruktur und das Verhalten des Kristallwassers. Den Schluss machen Paragraphen über das Spektrum von Salzlösungen und über den Einfluss der Temperatur auf das Spektrum fester Körper. Die schöne Ausstattung des Buches gibt dem Inhalt einen entsprechenden Rahmen, doch wäre für spätere Auflagen zu wünschen, dass über den einzelnen Seiten Paragraphenbezeichnungen angebracht würden, da hierdurch die Benutzung der Rückverweisungen auf frühere Paragraphen erleichtert würde. *Th. Dreisch.*

Canalstrahlen, von E. GOLDSTEIN. Herausgegeben von E. GEHRKE. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 231. 84 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis geb. M. 4.80.

Das Bändchen, das anlässlich des 80. Geburtstages des Gelehrten herausgegeben wurde, enthält die Arbeit, in der GOLDSTEIN 1886 die Canalstrahlen zum erstenmal beschrieben hat, sowie seine weiteren schönen Arbeiten über diesen Gegenstand. Aus den Arbeiten spricht die Freude am reinen Experimentieren und an sinnfälligen neuen Erscheinungen, die mit grossem Geschick bei erstaunlich geringen technischen Hilfsmitteln aufgefunden wurden. Die ungeheure Bedeutung, die die Canalstrahlen für weite Gebiete der modernen Physik gewonnen haben, rechtfertigt es, die Forschungen des Entdeckers bereits jetzt unter die „klassische" physikalische Literatur einzureihen. *W. Orthmann.*

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von WIEN und HARMS. Band X: Elektrostatik von G. HOFFMANN; Hochspannungstechnik von W. O. SCHUMANN. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis geh. M. 53.—, geb. M. 55.—.

In der Elektrostatik von G. HOFFMANN wird nach einer kurzen historischen Übersicht zunächst die theoretische Grundlage der Elektrostatik gegeben und anschliessend die Berechnung von Feldverteilungen besonders wichtiger Spezialfälle behandelt. Ganz besondere Beachtung verdient der etwa 100 Seiten starke zweite Abschnitt: Elektrostatische Apparate und Messmethoden. Der Verfasser, der ja bekanntlich selbst auf diesem Gebiet sehr wesentliche Arbeit geleistet hat, behandelt hier zunächst und besonders die Elektrometer in ihrer Theorie sowie vom experimentell-technischen Standpunkt, dann die Elektrisiermaschinen, Kondensatoren, elektrostatische Messmethoden. Der dritte Abschnitt behandelt das Verhalten der Stoffe im elektrostatischen Feld. Es wird hier zunächst die Theorie der normalen und anomalen dielektrischen Polarisation und die leider sehr kurz gehaltene des Durchschlages entwickelt. Dann folgt eine ausführliche Darstellung der Messung der Dielektrizitätskonstante und ihrer Anomalien und eine kurze Behandlung der dielektrischen Festigkeit, ferner Elektrostriktion und elektrische Doppelbrechung.

In einem vierten, kurzen Abschnitt ist endlich die Berührungs-, Reibungs-, Pyro- und Piezoelektrizität behandelt.

Die im zweiten Teil des Bandes von SCHUMANN bearbeitete Hochspannungstechnik will diesen Gegenstand besonders vom Standpunkt des mit Hochspannung arbeitenden Physikers behandeln. Gerade für eine solche Bearbeitung des Stoffes besteht ja sicher ein grosses Bedürfnis und man hätte vielleicht wünschen können, dass der Autor bei der Durchführung dieses Programmes ruhig noch weiter gegangen wäre. Die allein den Techniker interessierenden Probleme: Der Schalter, der Durchführungsisolator, die Freileitung sind mit Recht nur sehr kurz oder gar nicht behandelt. Leider sind aber auch die Wanderwellenvorgänge nur äusserst kurz beschrieben, die sicher für den Physiker von Interesse sind und ja auch als physikalische Arbeitsmethode Verwendung gefunden haben. Die Vakuumhochspannungstechnik ist hier nicht behandelt worden. Dass Schlagweitenangaben auch in diesem Buch vorzugsweise in Effektivwerten gemacht sind, ist sicherlich sachlich nicht gerechtfertigt. Der Stoff ist in folgende Kapitel unterteilt: Erzeugung hoher Spannungen 34 Seiten, Hochspannungsmessungen 37 Seiten, Feldmessungen 3 Seiten, Messung dielektrischer Verluste 11 Seiten, Isolation, Oberflächenentladung 17 Seiten, Schalter und Schalten 5 Seiten, Glimmerscheinungen an Drähten 9 Seiten, Durchschlag fester und flüssiger Körper 44 Seiten, ein Nachtrag 36 Seiten, in dem eine grössere Anzahl von Arbeiten der beiden letzten Jahre, die nicht mehr in den Text eingeordnet wurden, behandelt ist.

Trotz der angeführten kleinen Mängel ist der vorliegende Handbuchband sicher ein für wohl jeden Physiker sehr wertvolles Buch. *F. Lange.*

Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung, von J. W. WILLIAMS. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, herausgegeben von A. EUCKEN. Bd. 20, Heft 5. 66 Seiten mit 27 Figuren im Text. Gebr. Bornträger, Berlin 1930. Preis M. 10.65.

Der Inhalt des in der EUCKENschen Sammlung erschienenen Artikels von WILLIAMS über molekulare Dipolmomente sei durch Angabe des Inhaltsverzeichnisses kurz charakterisiert. Er enthält nach einer Einleitung die Kapitel: Das CLAUSIUS-MOSOTTIsche Gesetz, Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, Experimentelle Methoden, Verhalten polarer und unpolarer Moleküle bei verschiedenen physikalischen Erscheinungen, Die Bedeutung der Dipolmomentdaten, Molekülstruktur, Der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen für die Dielektrizitätskonstante und anderen physikalischen und chemischen Daten. Die Ausführung steht nicht auf der gleichen Höhe, die viele andere Artikel der Sammlung zeigen. Dadurch, dass der Verfasser (mit Absicht) fast nur die eigenen Messungen und die seiner Mitarbeiter berücksichtigt, wird nicht nur die Vollständigkeit erheblich eingeschränkt, sondern auch die Diskussion der Ergebnisse beeinträchtigt. Da auch der gedankliche Aufbau recht lose ist, wird ein geschlossenes Bild, wie es etwa der Artikel von SACK in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften gibt, nicht erreicht. Auch das, was über den Zusammenhang der Momentmessungen mit anderen Erscheinungen gesagt wird, ist recht willkürlich ausgewählt. Die im allgemeinen recht einfache Darstellung lässt den Artikel trotzdem zur allerersten Orientierung über das Gebiet geeignet erscheinen. *K. L. Wolf.*

Messen und Wägen. Ein Lehr- und Handbuch insbesondere für Chemiker. Von Dr. WALTER BLOCK, Eichungsdirektor der Provinz Ostpreussen. Mit einer Einleitung: Die historische Entwicklung der Messkunde und des Mass- und Gewichtswesens von Dr. FRITZ PLATO, Direktor a. D. der Reichsanstalt für Mass und Gewicht. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen.) VIII + 339 Seiten mit 109 Figuren. Otto Spamer, Leipzig 1928. Preis brosch. M. 25, geb. M. 28.

Die bekanntesten Bücher über physikalische und chemische Messungen, wie das Hand- und Hilfsbuch von OSTWALD-LUTHER-DRUCKER und KOHLRAUSCHS Praktische Physik sind Sammlungen von Vorschriften und Ausführungsarten der verschiedensten Messungen, ohne eigentlich Lehrbücher des Messens und der Anstellung wissenschaftlicher quantitativer Untersuchungen darzustellen. Diese Lücke will Verfasser in dem vorliegenden Buche ausfüllen, und zwar lässt er bewusst einige Gebiete der Messtechnik stark beiseite treten, um an anderen, vor allem den Grundmessungen, allgemeine messtechnische Gesichtspunkte in breiter Ausführlichkeit zu entwickeln. Ob diese Auswahl freilich den Untertitel des Buches „insbesondere für Chemiker“ rechtfertigt, darf bezweifelt werden. Denn es wird schwer möglich sein, die in den Abschnitten Messung von Zeiten, Winkeln, Längen, Flächen und Räumen ausführlich entwickelten Prinzipien auf thermische, optische und elektrische Messungen, die mit ausserordentlicher Kürze behandelt sind, zu übertragen. Thermische Messungen nehmen 37 Seiten ein, optische 19 Seiten, elektrische 44 Seiten, während allein die Bestimmung der Dichte z. B. auf 37 Seiten behandelt wird. Man wird also zu diesem Buche greifen, wenn man gründliche Auskunft über die Grundmessungen verlangt, für die übrigen Gebiete muss man auf die oben genannten

Handbücher zurückgehen. Die Darstellung des Buches ist klar und einfach, die Auswertung der Messungen und die wichtigsten Typen der Messinstrumente sind beschrieben und durch übersichtliche Figuren erläutert. *E. Proskauer.*

Die Röntgentechnik in der Materialprüfung. Herausgegeben im Auftrage der Deutschen Gesellschaft für Röntgenkunde, von J. EGGERT und E. SCHIEBOLD. 206 Seiten mit 200 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis brosch. M. 14.80, geb. M. 16.80.

Vorliegende Sammlung ist aus Vorträgen von einer Reihe von führenden Fachleuten entstanden, die in weiter Fassung über das gesamte Gebiet nicht nur der Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, sondern auch aller damit zusammenhängenden Fragen gehalten worden sind. So werden die physikalischen Grundlagen der Röntgenstrahlen, die kristallographischen Grundlagen der Feinstruktur, die Fragen der Versuchstechnik bei der Untersuchung, beginnend mit der Behandlung der Röntgenröhre und endend mit der photographischen Technik, und die verschiedenartigen Anwendungen der Untersuchungen mit Röntgenstrahlen auf den verschiedenen wissenschaftlich-technischen Gebieten behandelt. Die einzelnen Beiträge sind meistens verhältnismässig kurz und sollen zur ersten Einführung in die zu behandelnden Fragen in elementarer Form dienen. Die meisten enthalten aber ausführliche Literaturverzeichnisse, an Hand derer der Leser die Möglichkeit hat, sich über die behandelten Fragen eingehender zu unterrichten. *G. Masing.*

Bibliography of Bibliographies on Chemistry and Chemical Technology. First Supplement 1924—1928. Comp. by C. J. WEST and D. BEROLZHEIMER. 162 Seiten. Bulletin of the National Research Council Nr. 71, Washington 1929. Preis $ 1.50.

Das vorliegende Verzeichnis ist das Supplement zu der 1925 erschienenen Bibliographie, die die Jahre 1900 bis 1924 umfasst. Die Anordnung ist in Form eines Sachregisters gegeben. Zu jedem Stichwort, das sich auf Substanzen und allgemeine chemische und chemisch-technologische Begriffe bezieht, sind zunächst selbständige Bibliographien genannt, darauf selbständige Werke und zusammenfassende Zeitschriftenaufsätze jeweils mit Angabe der Zahl ihrer Literaturzitate. Auf diese Weise erschliesst diese Bibliographie der Bibliographien den Zugang zu einem grossen Teil der Literatur der Berichtszeit. Stichproben haben ergeben, dass die Zusammenstellung ziemlich ausführlich ist und auch die deutsche Literatur in angemessener Weise berücksichtigt. *E. Proskauer.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Auflage. Verlag Chemie, Berlin.

System-Nummer 21 Natrium. XVIII + XXXIII + 992 Seiten. 1928. Preis M. 150.—.

System-Nummer 31 Radium und Isotope. XVIII + IV + 80 Seiten. 1928. Preis M. 15.—.

System-Nummer 26 Beryllium. XVIII + VIII + 180 Seiten. 1930. Preis M. 30.—.

System-Nummer 58 Kobalt. Teil B: Die Ammine des Kobalts. XXV + 376 Seiten. 1930. Preis M. 58.—.

System-Nummer 59 Eisen. Teil A, Lieferung 1 und 2. III + 312 Seiten. 1929. Preis M. 33.— und 13.50. Teil B, Lieferung 1 bis 3. XX + 656 Seiten. 1929—1930. Preis M. 46.— und M. 24.—.

Seit der letzten Anzeige von Lieferungen dieses gewaltigen Werkes (**132**, 465) sind wieder nicht weniger als 11 weitere erschienen. Das allgemeine Urteil über Redaktion und Bearbeitung kann nur das gleiche sein wie früher; zu einzelnen der neuen Hefte — besser Bände — mögen jedoch noch besondere Bemerkungen gemacht werden.

Im ältesten von ihnen, dem grossen Bande Natrium, werden alle Verbindungen dieses Elements mit *H, O, N, F, Cl, Br, J, S, Se, Te, B, C, Si, P, As, Sb, Bi* und *Li* behandelt, davon nehmen die Abschnitte Schwefel und Kohlenstoff mit zusammen rund 350 Seiten allein mehr als ein Drittel des Umfanges in Anspruch; dem Vorkommen des Elementes selbst, seiner Gewinnung, technischen Anwendung und seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind auch fast zehn Druckbogen gewidmet. Man findet wohl alles darin, was überhaupt veröffentlicht worden ist und der Aufzeichnung wert erschien, vielleicht, ebenso wie in früheren Bänden, gelegentlich auch einmal etwas, dessen Weglassung sich wohl hätte rechtfertigen lassen. Solche Stellen sind aber jedenfalls sehr selten, und bei einem Nachschlagewerk dieses Charakters ist es immer besser zuviel anzugeben als zu wenig, zumal die Darstellung so knapp gehalten ist wie irgend möglich. Auch muss man der Redaktion wie den Bearbeitern selbst dann, wenn sie nicht gerade Spezialisten des von ihnen bearbeiteten Teiles sein sollten, sicherlich die Entscheidung darüber zugestehen, was sie aufnehmen wollen und was nicht. Um dies an einem — ganz nebensächlichen — Beispiel zu erläutern, sei der kurze Passus „Aktivitätskoeffizient" auf S. 140 herausgegriffen. Hier wird mitgeteilt, wo Berechnungen über den Aktivitätskoeffizienten des *Na*-Ions zu finden seien. Abgesehen davon, dass die Zitate wohl nicht alle Berechnungen der Literatur enthalten dürften, ist die Frage zu stellen, ob der Passus überhaupt nötig gewesen wäre. Denn die zitierten Arbeiten müssen nochmals in den Teilen vorkommen, die von dem Verhalten gelöster Salze handeln, und ferner kann man ja bis heute Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen bekanntlich nur unter Heranziehung von zweifelhaften Hilfsannahmen berechnen. Entweder hätten also diese fünf Zeilen durch eine kritische Besprechung ersetzt oder — besser — ganz wegbleiben sollen. Gegen diese Ansicht des Berichterstatters lässt sich freilich einwenden, dass dieses „Handbuch" ein Nachschlagewerk sein soll, im Gegensatz zu dem Leitgedanken, den Richard Abegg für sein „Handbuch" aufgestellt hatte, dass der Bearbeiter stark kritisch verfahren solle. Beide Standpunkte lassen sich begründen, und wenn hier durch Hervorhebung eines unbedeutenden Falles der eine betont wurde, so soll der andere nicht abgelehnt werden.

Strenger scheint bei dem Heft 31 verfahren worden zu sein, das von Radium, Mesothorium 1, Thorium X und Aktinium X handelt. Der Berichterstatter, der sich freilich auf diesem Gebiet nicht als kompetent betrachten darf, hat den Eindruck, als ob hier, besonders nach der physikalischen Seite hin, mehr Material vorhanden sei, als mitgeteilt wird.

Die Nummer 58 B enthält vom Kobalt nur die Amminverbindungen und ist von O. Angern und M. v. Stackelberg unter Mitwirkung von Paul Pfeiffer

bearbeitet worden. Aus diesem Grunde genügt die einfache Mitteilung, dass sowohl die Verbindungen des dreiwertigen wie die des zweiwertigen Kobalts behandelt werden.

Für das Eisen, welches wohl den Umfang eines vollständigen Handbuches erfordern wird, konnte das von F. Peters, dem Herausgeber der vorigen Auflage, bereits gesammelte Material benutzt werden. Dieser glückliche Umstand wird also wohl die Erscheinungszeit stark verkürzen. Man hat hier eine Unterteilung insofern vorgenommen, als unter A nur das Metall, einschliesslich Vorkommen, Geschichte und Metallurgie nebst Metallographie behandelt wird, während B für die Eisenverbindungen bestimmt ist. Es ist auch gelungen, die Mitwirkung von ausserhalb der ständigen Gmelin-Redaktion stehenden namhaften Spezialisten zu sichern; und so führt das 2. Heft von A bereits bis vor den Beginn des Abschnitts Chemisches Verhalten, das 3. Heft von B bis zu den kohlenstoffhaltigen Verbindungen, während alle diejenigen, welche mit *H*, *O*, den Halogenen und der Schwefelgruppe gebildet werden, bereits behandelt sind. Hierunter befinden sich also die wichtigen technisch wichtigsten Stoffe; der knapp, aber inhaltsreich abgefasste Abschnitt über den Eisen-Nickelakkumulator bildet den Schluss von A 2. *C. D.*

Einführung in die anorganische Chemie, von W. Strecker. VI + 209 Seiten. 8°. Julius Springer, Berlin 1929. Preis geb. M. 4.80.

Dieses Büchlein liegt als 8. Band der vom Verlag herausgegebenen Sammlung „Verständliche Wissenschaft" vor. Der Stoff wird in anscheinend wirklich elementarer voraussetzungsloser Form in der üblichen Weise gebracht, dass im Verlauf der Besprechung einzelner herausgegriffener Stoffe und daran anschliessend allgemein der Metalloide die Begriffsbildungen und Gesetze der anorganischen Chemie entwickelt werden, woran sich dann systematisch die Besprechung der Metalle anschliesst. Eine solche Behandlung der anorganischen Chemie ist naturgemäss nur in engster Beziehung zum Versuch denkbar, und es wird auch in weitem Mass von Versuchsdarstellungen Gebrauch gemacht; allerdings wird zur tatsächlichen Ausführung neben diesem Büchlein noch eine Versuchsanleitung notwendig sein, da zwar die benutzten Apparate genau angegeben sind, die daneben noch notwendigen praktischen Winke aber — herausgegriffen sei etwa die Prüfung auf Knallgas — den Rahmen des Buches überschreiten. Der gebrachte Stoff genügt allen Anforderungen, die an eine solche Einführung zu stellen sind, insbesondere sei hier das grosse Verständnis des Verfassers für die Erfahrungen, die der Leser aus dem täglichen Leben und der Technik mitbringt, vermerkt. In theoretischer Hinsicht scheint dem Referenten die Einführung des Molekülbegriffs reichlich schwerfällig zu sein. *v. Simson.*

Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie, von A. Smith. Umfassend überarbeitet von J. d'Ans. 6. Auflage. XIV + 804 Seiten. G. Braun, Karlsruhe 1931. Preis M. 16.—.

Dieses in seinen früheren Auflagen durch das Verdienst von Haber dem deutschen Anfängerunterricht zugeführte Buch von Smith verdankte seine Beliebtheit der bewussten Einführung physikalisch-chemischer Begriffe schon in den ersten Unterricht. In der durch zahlreiche neue Kapitel des neuen Herausgebers vermehrten vorliegenden Form tritt dieses Moment noch verstärkt zutage. Obgleich ich im Unterricht seit je durchaus denselben Standpunkt vertrete, habe ich aber

den Eindruck, als ob jetzt nicht des Guten etwas zu viel getan und der Fassungskraft der jungen Studenten zu viel zugemutet würde. Der junge Mann wird im Anfang notgedrungen mit einer Fülle von Tatsachen überschüttet, so dass man ihn vielleicht durch die Erklärung dieser Tatsachen mit einer weiteren Fülle von Begriffen in konzentriertester Form nur erschreckt. Ich glaube z. B. nicht, dass junge Studenten viel mit der Phasenlehre S. 69, der Gleichgewichtslehre S. 163 usw., den Schmelzpunktdiagrammen S. 282, der Lehre vom Atombau, die für die doch zunächst in Frage kommende übliche Chemie nichts Förderliches bietet (S. 312), der fraktionierten Destillation S. 413, Doppelsalze S. 499, Photochemie S. 562, reziproke Salzpaare S. 576, der Thermochemie und Thermodynamik S. 600 bis 620 viel werden anfangen können. Dergleichen bekommt erst Hand und Fuss, wenn man quantitativ mit Zahlen und nicht mehr andeutungsweise rechnet, was in spätere Semester gehört. Es ist vielleicht für den Anfang wichtiger, das etwa halbe Dutzend wichtiger Begriffe wie Affinität, Reaktionsgeschwindigkeit usw. immer wieder variiert an den verschiedensten Reaktionen durchzuführen. Die Kunst eines Anfängerlehrbuches besteht im Weglassen, nicht in der kurzen Anführung alles nur Denkbaren. Dagegen ist das Buch für den fortgeschrittenen Studenten sehr geeignet und die zusammenfassenden Kapitel, z. B. über Metalle, für ihn interessant zu lesen, wenn er selbst schon eine gewisse Übersicht hat. Für diesen aber wieder sind die eigentlichen Anfängererläuterungen überflüssig. Es ist zu hoffen, dass dies Buch jetzt wieder eine grössere Reihe von Ausgaben erlebt, da nur die Erfahrung zeigen kann, wie weit es die jüngeren Studenten innerlich verarbeiten können. *v. Wartenberg.*

Physikalische Chemie der Silicate, von W. Eitel. 552 Seiten mit 459 Figuren im Text. L. Voss, Leipzig 1929.

Wie auf vielen anderen Gebieten, so besteht auf dem Gebiet der heutigen Silicatforschung, sei es in wissenschaftlichen, sei es in technischen Zusammenhängen, ein immer stärker werdendes Bedürfnis, sich in jeder Richtung der modernen wissenschaftlichen Methoden zu bedienen. Die Entwicklung in dieser Richtung hat wohl schon vor langer Zeit eingesetzt, ist aber immerhin noch als in ihren Anfangsstadien befindlich zu betrachten. In einem solchen Augenblick ist das Bedürfnis nach einer zusammenhängenden Darstellung des ganzen Gebiets auf einer vertieften physikalisch-chemischen Grundlage besonders stark. Das vorliegende Buch löst diese Aufgabe in einer umfassenden Weise. Einen ganz kurzen Überblick über das Gebotene erhält man aus folgendem Inhaltsverzeichnis: Einleitung. Zustände der Silicate (kristallisiert, glasartig oder schmelzflüssig, kolloidal). Thermochemie der Silicate. Grundlinien der Gleichgewichtslehre, trockene Silicatsysteme. Spezielle Silicatsysteme. Systeme aus Silicaten und flüchtigen Stoffen. Die technischen Silicatsysteme. — Der Schwerpunkt der Darstellung liegt überall auf den allgemeineren Grundlagen, während die speziellen Anwendungen nur kürzer gebracht werden. Die allgemeinen Abschnitte beginnen mit einer kurzen Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlagen des behandelten Gebiets, an die sich die Besprechung der Verhältnisse in Silicaten anschliesst. Nur die Grundlagen der heterogenen Gleichgewichtslehre sind sehr viel ausführlicher besprochen worden, wohl entsprechend der Überzeugung des Verfassers von ihrer grossen Wichtigkeit einerseits und der Tatsache, dass sie in Fachkreisen besonders wenig bekannt sind, andererseits.

Die Darstellung ist eindringlich und verbindet eine grosse Klarheit und Einfachheit mit der wissenschaftlichen Korrektheit.

Auf allen Teilgebieten ist die moderne Fachliteratur eingehend berücksichtigt, so dass der Leser stets die Möglichkeit hat, von dem Gebotenen ausgehend, zu den Originalarbeiten fortzuschreiten.

Das Buch wird in erster Linie natürlich den Silicatfachmann, sei es ein Wissenschaftler, sei es ein Techniker, interessieren. Fernerhin kann man aber jedem physikalischen Chemiker empfehlen, sich an Hand des Buches von EITEL über das Gesamtgebiet der Silicate zu unterrichten, wo bereits so viele Erkenntnisse von allgemeinerem physikalisch-chemischen Interesse vorliegen und so viele Probleme erst der Bearbeitung harren. *G. Masing.*

The Structure of Silicates, by W. L. BRAGG. 69 Seiten mit 24 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis kart. M. 5.—.

Die vorliegende Broschüre stellt einen Sonderdruck aus der Z. Krist. **14**, Heft 3/4, dar und bringt im wesentlichen eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen W. L. BRAGGs und seiner Schule über die röntgenographische Bestimmung der Silicatstrukturen. Die Arbeit ist in hohem Mass begrüssenswert, enthält sie doch in klarer, konziser Form einen vortrefflichen Überblick über diese so glanzvollen Arbeiten, welche in gleicher Weise für den Mineralogen und Kristallographen wie für den Physikochemiker bedeutsam sind. Enthalten sie doch auf einem der schwierigsten Gebiete der Atomchemie eine geschlossene Anschauung vom Wesen der kristallisierten Zustände überhaupt, und sind eine sehr bedeutsame Ergänzung zu den Vorstellungen, welche insbesondere V. M. GOLDSCHMIDT bei seinen klassischen Arbeiten über die Grundgesetze der Kristallchemie entwickelt hat. In höchst anschaulicher Weise geht BRAGG auf die mannigfaltigen Möglichkeiten der Verknüpfung der Silicium-Sauerstoffanordnungen in den Silicaten ein, welche die grosse Vielfältigkeit jener Naturprodukte zu erklären geeignet sind. Ausgehend von der Grundtatsache der tetraedrischen Koordination von Si und O sind die verschiedenen Aufbaumöglichkeiten zu komplexen, aber in sich selbst geschlossenen Gruppen wie SiO_4, Si_2O_7, Si_3O_9, dann aber auch zu einfachen und komplizierten Ketten, Blätterstrukturen und schliesslich zu räumlichen Netzwerken entwickelt und an den verschiedenen röntgenographisch bestätigten Typen der Silicatstrukturen illustriert. Daran schliessen sich die Diskussionen der gegenseitigen sterischen Lagerungsverhältnisse jener Si-O-Komplexe gegen die Kationen, besonders die Einlagerung von Al, Be, Mg, Fe usw. im Gitter. Die isomorphen Beziehungen ergeben sich alsdann als ein wichtiges Anwendungsgebiet dieser allgemeinen Betrachtungsweisen. Die nähere Erörterung der Koordinationsverhältnisse der verschiedenen Metallatome in den Silicatgittern führt dann zu einer Beleuchtung der PAULINGschen Regel des Gleichgewichts der elektrostatischen Valenzverhältnisse (der inneren „Kompensation“).

Nach diesem reichen Inhalt zu urteilen, darf es besonders begrüsst werden, dass die Arbeit auch als Sonderdruck im Buchhandel allgemeiner zugänglich gemacht wird, und dadurch nicht nur an die engeren Kreise der Mineralogen und Kristallographen sich richtet, sondern auch an den Chemiker und Physiker, welchen mit den Silicaten theoretisches und praktisches Interesse verbindet. *W. Eitel.*

Handbuch der Mineralchemie, von C. Doelter und H. Leitmeier. Bd. IV, Lieferung 18 und 19 (Bogen 21 bis 40). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. je M. 8.—.

In der 18. Lieferung bringt Doelter die Halogenide des Aluminiums, der seltenen Erden, die Siliciumfluoride und die Oxyhalogenide zum Abschluss. Daran schliessen sich die Ausführungen über die natürlichen Jodate, deren Bildungsbedingungen ja ein ganz besonderes geochemisches Interesse beanspruchen. Besonders wertvoll sind die Ausführungen alsdann von G. Kirsch über die Edelgase und ihr Vorkommen in Erdgasen. Es wird eingehend das Helium und seine Bestimmungsmethoden in radioaktiven Mineralien und Gesteinen nach den Methoden von Strutt und Paneth besprochen, wie auch die Bedeutung der Heliumbestimmungen für die richtige Altersbestimmung der betreffenden Mineralien und Gesteine.

Alsdann beginnen die letzten Kapitel des gesamten Handbuches, die Darstellung der organischen Verbindungen des Mineralreiches. C. Doelter, der den einleitenden Übersichtsartikel dieses Teils noch verfasst hat, war es nun nicht mehr vergönnt, den Abschluss des Ganzen zu erleben; der Tod hat dem emsigen und gedankenreichen Forscher, der stets bemüht gewesen ist, den physikalisch-chemischen Methoden in der Mineralogie Eingang zu verschaffen, die Feder zu früh aus der Hand genommen. Das Werk wird im Sinne Doelters nunmehr abgeschlossen durch einen umfangreichen Artikel von M. Dolch über die Kohlen. Einen sehr breiten Raum nehmen die Methoden der wissenschaftlichen wie der technologischen Kohlenanalyse ein, alsdann allgemeine und spezielle Angaben über das chemische Verhalten der Kohlen und ihre Entstehung in der Natur, wie auch der synthetischen Versuche, die Inkohlungsprozesse experimentell nachzubilden. Es sei nicht unterlassen, auch auf die zahlreichen Ausführungen über die wirtschaftlichen Daten, Förderung der Kohlen und ihres Verbrauchs hinzuweisen, obwohl diese Zahlen in einem Handbuch der Mineralchemie vielleicht nicht unbedingt erforderlich gewesen wären (in den früheren Bänden sind derartige Angaben nicht aufgenommen). Das Vorkommen der Kohlen behandelt W. Petrascheck vom geologischen Standpunkt aus.

In der Lieferung 19 geht der Text alsdann über zu den Asphalten und ihren Abkömmlingen (verfasst von A. v. Skopnik). Vom physikalisch-chemischen Standpunkt sind wenige dieser Darstellungen bedeutsam, bewegen sich vielmehr stark in Richtung der praktischen Materialuntersuchung und der rein praktisch-geologischen Erfahrungstatsachen. *W. Eitel.*

Neuere Torfchemie, von Prof. Dr. G. Stadnikoff, Moskau. Mit einer Einführung von Wo. Ostwald. VIII + 163 Seiten mit 17 Figuren und 77 Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden. Preis M. 13.—.

Dem Buche G. Stadnikoffs kommt eine aktuelle Bedeutung zu. Wenn es bisher nicht möglich war, den Torf zu einem volkswirtschaftlich wichtigen Zweig unserer Energiewirtschaft zu machen, so lag das wohl wesentlich daran, dass alle Versuche, ihn auf eine rentable Weise zu trocknen, bisher gescheitert sind. Es mag dies zu einem nicht geringen Teil darin begründet sein, dass die Vorstellung über die physikalisch-chemische Natur des Torfs und besonders der Wasserbindung im Torf bisher zu sehr Gegenstand empirischer Beschäftigung, weniger wissenschaft-

licher Untersuchung gewesen ist. Das vorliegende Buch fasst in ausgezeichneter Weise das zusammen, was an wissenschaftlicher Forschung auf diesem so wichtigen Gebiet bisher vorliegt. Darüber hinaus gibt der Verfasser die Resultate seiner eigenen jahrelangen Arbeiten im Karpow-Institut in Moskau und später im Laboratorium Hydrotorf. Es ist eine Freude zu lesen, wie hier aus den Beobachtungen klare und eindeutige Schlussfolgerungen gezogen und experimentell gestützt werden. Es ist auch für den Wissenschaftler schön zu sehen, in welchem Umfange und mit welchem Erfolg es möglich ist, die Ergebnisse der physikalischen Chemie und Kolloidchemie auf komplizierte natürliche Systeme zu übertragen. Man begrüsst, dass die einzelnen Aufsätze, die Stadnikoff vor einigen Monaten in den Kolloidchemischen Beiheften veröffentlichte, nun auch in Buchform vorliegen.

Besonders eingehend wird die Art der Wasserbindung im Torf und das Problem der Torfentwässerung behandelt. Die übrigen Kapitel bringen die Resultate der Untersuchungen der trockenen Torfsubstanz, der Bitumina, Huminsäuren und des Torfteers. *G. Lindau.*

Die Globuline, von Dr. Mona Spiegel-Adolf. Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald. Band IV. 452 Seiten mit 68 Abbildungen und 300 Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden 1929. Preis M. 33.—, geb. M. 35.—.

Zweck des vorliegenden Buches ist, einen Überblick zu geben über die Ergebnisse und den Stand der Forschung auf dem Gebiete der Globuline. Die Verfasserin konnte aufbauen auf den Erfahrungen jahrelanger eigener Arbeit, und es muss im voraus gesagt werden, dass sie gerade aus diesem Grunde besser als irgend jemand sonst in der Lage war darzustellen, was sich dem, der in das Gebiet eindringen will, nur mit ausserordentlicher Mühe klar und anschaulich gestaltet. In sechs Abschnitten bespricht die Verfasserin: Chemie der Globuline, Globuline und Laugen, Globuline und Säuren, Globuline und Neutralsalze, Globuline und Schwermetalle, Kolloide, Biokolloide, Globuline in Medizin und Biologie. Den breitesten Raum nehmen Kapitel 2 und 3 ein, weil hier am meisten gearbeitet wurde und der Schwerpunkt der eigenen Arbeiten der Verfasserin auf hierhergehörigen Fragen lag. In anerkennenswerter Weise bemüht sich die Verfasserin, das ausserordentlich umfangreiche Material zu ordnen, zu sichten und möglichst objektiv, mehr referierend darzustellen. So dürfte der Leser eine recht vollständige Literaturübersicht vorfinden und damit ist eine der Hauptaufgaben des Buches befriedigend gelöst: dem Forscher, der sich in diesem Gebiet orientieren will, einen Leitfaden zu geben. Und doch wird man das Buch nicht restlos befriedigt aus der Hand legen, was allerdings nicht Schuld der Verfasserin ist. Es muss überraschen, wie gering im Vergleich zu der Fülle von Arbeiten auf diesem Gebiet die Anzahl der wirklich gesicherten Ergebnisse ist. Schon eine reproduzierbare Herstellung der Globulinfraktionen ist unmöglich und auf dieser schwankenden Basis bauen sich alle weiteren Untersuchungen auf, deren Ergebnisse sich wohl auch aus diesem Grunde schon häufig widersprechen, selten nur völlig decken und so in der einen oder anderen Richtung einen eindeutigen Schluss gestatten. Die Schlüsse, die man aus dem am meisten untersuchten Säuren- und Basenbindungsvermögen gezogen hat, sind durchaus noch nicht bündig und gestatten nur recht wenige gesicherte Aussagen. Dem Leser drängt sich das Gefühl auf, als läge dies eben an den zur Unter-

suchung verwendeten Methoden, als könnten vielleicht Fortschritte auf anderen Forschungswegen erzielt werden; der Referent möchte z. B. die Ansicht aussprechen, dass aus sorgfältigen Untersuchungen einfacher Aminosäuren in allmählichem Ansteigen zu komplizierteren durch systematische Beobachtung der dabei auftretenden physiko-chemischen Gesetzmässigkeiten viel wertvolles Material gewonnen werden kann. Zum anderen wäre z. B. über die Art der Einwirkung von Säuren und Basen aus Versuchen mit der Ultrazentrifuge mancherlei zu erschliessen. Ein anderer Mangel des Buches liegt in der Abgrenzung des Gebietes. Es ist eine Frage, ob man heute schon die Globuline so unabhängig von den übrigen Eiweisskörpern behandeln kann. Zu häufig erweist es sich als nötig, auf analoges Verhalten von Albuminen hinzuweisen. Es scheint mir, als hätte die Darstellung wesentlich an Klarheit und Plastik gewonnen, wenn die Verfasserin etwas mehr noch auf entsprechendes Verhalten der Albumine Bezug genommen hätte; schliesslich stehen die beiden Körperklassen im biologischen Geschehen so eng zusammen, dass es mir ein Verlust an Verständlichkeit zu sein scheint, wenn man sie nicht auch möglichst parallel zueinander behandelt. Es wäre so auch eine noch deutlichere Abgrenzung der Eigenschaften der Globuline von denen anderer Eiweisse möglich gewesen. Sachlich vermisst der Referent die Erwähnung der mit der LANGMUIR-ADAMschen Methode von GORTER und GRENDEL erzielten Resultate, die für das Molekulargewicht sowie die Struktur der Globuline doch mancherlei Schlüsse gestatten.

Im ganzen bleibt die Objektivität und Vollständigkeit der Darstellung hervorzuheben. Das Buch wird dem, der in das Gebiet der Globulinchemie — darüber hinaus vielleicht der ganzen Eiweisschemie — einzudringen wünscht, ein unentbehrlicher Führer sein. *Lindau.*

Photochemische Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie, von I. PLOTNIKOW. (Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 9.) Verlag: Urban & Schwarzenberg. Preis M. 13.—.

Die Einwirkung der Strahlung auf die chemischen und biologischen Vorgänge ist eine der brennendsten Fragen der letzten Jahre geworden. Es braucht nur an die Vitaminbildung, Erythrenbildung und mitogenetische Strahlung erinnert zu werden. Bei diesen chemisch-biologischen Problemen muss man sich physikalischer Apparate und Methoden bedienen, die wohl nicht jedem Biologen leicht zugänglich sind. Diese Schwierigkeiten hat der Verfasser als Photochemiker wohl am besten gekannt und dementsprechend sein Buch sehr ausführlich und leicht verständlich geschrieben.

Das Buch zerfällt in drei Teile. Der erste Teil behandelt die Lichtquellen und ihre Anwendung. Es werden ganz ausführlich die starken Lichtquellen für das sichtbare und ultraviolette Gebiet beschrieben. Im zweiten Teil werden die Filter behandelt. Jeder, der mit der Strahlung arbeitet, weiss, wie wichtig es ist, ein passendes Filter zu haben. Es sind hier nicht nur eine grosse Zahl von festen und flüssigen Filtern angegeben, sondern sogar ihre Herstellungsweise.

Der dritte Teil behandelt Lichtabsorptions- und Lichtenergiemessungen. Es wird der Spektrograph und seine Anwendung zur Lichtabsorptionsmessung ausführlich beschrieben. Dagegen fehlt jede Erwähnung der lichtelektrischen Photo-

metrie, die wohl viel genauere Absolutwerte liefert und für viele Untersuchungen sehr zu empfehlen wäre.

Das Buch ist mit vielen anschaulichen Bildern ausgestattet und wird sicher jedem auf dem photochemischen Gebiet arbeitenden Biologen von Nutzen sein.

A. Smakula.

Handbuch der Kautschukwissenschaft, herausgegeben von Prof. Dipl.-Ing. K. MEMMLER. XXIV + 766 Seiten mit 246 schwarzen und farbigen Figuren im Text und auf 10 Tafeln. S. Hirzel, Leipzig 1930. Preis geh. M. 57.50, geb. M. 60.—.

Seit der Entdeckung des Auftretens von Röntgeninterferenzen an gedehntem Kautschuk durch J. R. KATZ ist die Kautschukwissenschaft in ein neues Stadium getreten. Während vordem das Interesse der Kautschukfachleute vornehmlich auf die Technologie gerichtet war, tritt in jüngster Zeit daneben das grosse Interesse an den wissenschaftlichen Problemen, vor allem der Struktur des Kautschuks und verwandter Kohlenwasserstoffe in den Vordergrund. Kein Wunder, dass, anderen Beispielen folgend, der Gründung einer eigenen wissenschaftlichen Organisation, der „Deutschen Kautschuk-Gesellschaft", heute auch die Herausgabe eines Handbuches der Kautschukwissenschaft scheinbar Bedürfnis geworden ist.

Einer historischen Einleitung folgen 7 Abschnitte: Botanik, Gewinnung, Kultur und Aufbereitung des Kautschuks (A. ZIMMERMANN); Chemie des Kautschuks (R. PUMMERER und A. KOCH); Das Problem der Vulkanisation (E. KINDSCHER); Chemisch-analytische Prüfungsmethodik (E. KINDSCHER); Physik des Kautschuks (L. HOCK); Mechanisch-technologische Prüfungsmethodik (K. MEMMLER und A. SCHOB); Mikroskopie technischer Vulkanisate (H. POHLE).

Als Herausgeber des mit viel Geschick zusammengestellten Werkes zeichnet K. MEMMLER.

Neben dem Kapitel über die Chemie des Kautschuks mit seiner ausserordentlich interessanten Zusammenstellung älterer und neuerer Arbeiten, vor allem derjenigen von PUMMERER und Mitarbeitern über Reinigung und Zerlegen in Sol- und Gelkautschuk und deren Übergänge, von STAUDINGER und Mitarbeitern, ferner der oft einander widersprechenden Arbeiten über Molekulargrösse und Konstitution, der Arbeiten über die Synthese des Kautschuks, verdient vor allem die ausgezeichnete Monographie von L. HOCK über die Physik des Kautschuks Beachtung. Beinahe 150 Seiten sind diesem Kapitel gewidmet, in dem die elastischen Eigenschaften, die physikalische Struktur und GOUGH-JOULE-Effekt, optische und elektrische Eigenschaften, Quellung und Lösung des Kautschuks, sowie seine Eigenschaften als Dispersionsmittel für feste und als Lösungsmittel für flüssige und gasförmige Stoffe beschrieben werden. Viel Überholtes, aber auch Nebensächliches und Überflüssiges ist weggelassen. Manches ist vielleicht wieder etwas zu kurz behandelt; vielleicht wäre es zweckmässig gewesen, einiges über die Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften von Kautschuk und den verwandten Kohlenwasserstoffen, Balata und Guttapercha, zu sagen. Es scheint doch tatsächlich so zu sein, dass man aus den, allerdings nur spärlich vorliegenden Arbeiten über diese beiden letzten Substanzen, die in ihrem Verhalten viel weniger kompliziert sind als Kautschuk, gewisse Rückschlüsse auf Kautschuk ziehen kann. Auf einige kleine Unstimmigkeiten im Abschnitt über die physikalische Struktur sei hier hingewiesen, so z. B. auf Fig. 83 auf S. 501, die jedenfalls eine Aufnahme von ungedehntem

„gefrorenem“ Kautschuk und nicht von ungedehntem mastiziertem Kautschuk wiedergeben soll. Letzterer zeigt ja bekanntlich nur einen amorphen Ring, bei stark mastizierten Proben fallen auch in gedehntem Zustand die Interferenzen aus. Fig. 85 auf S. 502 ist um 90° zu drehen; bei der Erwähnung der Arbeit über die Dehnung von Rohkautschuk und der Fig. 77 auf S. 493 ist der Name von E. Schmid vergessen.

Dieses Kapitel zeichnet sich, wie übrigens das ganze Werk, durch reichliche Literaturhinweise aus. Dem Problem des Kautschuks, seiner Struktur und Elastizität wird nur durch systematische Untersuchungen aller seiner Eigenschaften mit den verschiedensten Mitteln und Methoden näherzukommen sein. Gerade die umfassende und vielseitige Schilderung des Hockschen Artikels scheint geeignet zu sein, die Aufmerksamkeit der beteiligten Forscher auf weniger untersuchte Eigenschaften zu lenken.

Die übrigen Abschnitte des Werkes beanspruchen vornehmlich technisches Interesse, besonders erwähnt sei noch der letzte Abschnitt, in dem der Versuch gemacht wird, die Eignung mikroskopischer Methoden zur Untersuchung technischer Vulkanisate zu beschreiben.

Die Ausstattung des Werkes ist ausgezeichnet. Vielleicht wäre es aber besser gewesen, mit der Herausgabe eines Handbuches noch einige Jahre zu warten. Nach einer ausführlichen Technologie des Kautschuks besteht sicher schon seit langem ein Bedürfnis; bei einem Handbuch besteht vielleicht zu einer Zeit, in der gross angelegte wissenschaftliche Arbeiten überall im Fluss sind, die Gefahr, dass schon innerhalb kurzer Zeit ein grosser Teil des Inhalts überholt und eine Ergänzung notwendig geworden ist. *Paul Rosbaud.*

Betriebsmittelkunde für Chemiker, von M. Dolch. XVI und 336 Seiten mit 291 Abbildungen. Verlag Spamer, Leipzig 1929. Preis M. 18.—, Leinen M. 20.—.

Ein inhaltsreiches Buch, in dem von Ingenieurseite dem Chemiker die wichtigsten maschinellen Hilfsmittel seiner Industrie kurz und in anschaulicher Weise vorgeführt werden. Den didaktischen Gesichtspunkten, von denen aus das Buch verfasst worden ist, kann in jeder Beziehung zugestimmt werden. Sie werden in interessanter Weise im Vorwort begründet. Hervorzuheben sind die trefflichen Figuren, die unter Weglassung aller Details das Wesentliche der dargestellten Vorrichtungen in einprägsamster Weise zur Anschauung bringen. *D'Ans.*

Schmiermittel, von Dipl.-Ing. C. Walther. Technische Fortschrittsberichte, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig. Band XXIII. X und 144 Seiten mit 14 Abbildungen, 8°. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis brosch. M. 11.—, geb. M. 12.50.

Schmiermittel (Mineralöle und Fette) sind für den Physikochemiker in mehrfacher Hinsicht interessant. Ihre Herstellung, Konstitution, Prüfung und Anwendung bergen eine Reihe wichtiger physikalisch-chemischer Probleme, die zum Teil noch der Lösung harren. Es sei hier nur erwähnt, dass es für die Messung der Benetzungsfähigkeit (d. h. der Molekularkräfte an der Grenzfläche Metall—Öl) noch keine befriedigende Methode gibt, dass die Arbeiten über Trennung der verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffe nach der Methode der auswählenden Löslichkeit

(z. B. nach dem EDELEANU-Verfahren) noch nicht abgeschlossen sind und dass noch heute an der Hydrierung der Kohlenwasserstoffe intensiv gearbeitet wird. Auch bei der Erforschung der Konstitution von Erdölprodukten hat in den letzten Jahren der Physikochemiker grosse Arbeit geleistet und vielleicht wird die Röntgenspektrographie hier noch ein wichtiges Anwendungsgebiet finden. Dem Physikochemiker, der sich für Erdöle und verwandte Produkte interessiert oder der neue Forschungsgebiete sucht, bietet das soeben erschienene Werk von WALTHER eine gute Übersicht über den heutigen Stand der Erdöltechnik. Das Werk bildet eine Fortsetzung des Bandes VII der Technischen Fortschrittsberichte („Mineralöle" von EICHWALD und VOGEL). Mit grossem Geschick ist es dem Verfasser gelungen, die umfangreiche Fachliteratur und die Patente auf einem verhältnismässig kleinen Raum zusammenzustellen. Naturgemäss musste bei einer derartigen Literaturübersicht auf eine Kritik der Publikationen verzichtet werden.

Im 1. Kapitel werden die neuesten Arbeiten auf dem Gebiet des Schmierwertes der Schmiermittel besprochen.

Das 2. Kapitel enthält eine Zusammenstellung der bedeutendsten Arbeiten über neuzeitliche Verfahren zur Herstellung der Schmieröle aus Erdöl und verwandten Produkten.

Destillation, Hydrierung und Voltolisierung werden eingehend besprochen.

Das 3. Kapitel befasst sich mit der chemischen Natur der Schmieröle und mit der Veränderung der Öle im Gebrauch, während das 4. Kapitel eine gute Übersicht über die neuesten Analysenmethoden für Schmieröle gibt.

Das Werk kann allen Interessenten bestens empfohlen werden. *Vogel.*

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I, Chemische Methoden. Teil 2, 2. Hälfte, Heft 7, Lieferung 339. HORSTERS-HORSTERS, Neuere Synthesen biologisch wichtiger Pyridinkörper. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) M. 5.—.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. V, Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus. Teil 2, Heft 15, Lieferung 341. EHRENBERG, Die radiometrische Mikroanalyse. ELLINGER-HIRT, Eine Methode zur Beobachtung lebender Organe mit stärksten Vergrösserungen im Luminescenzlicht. SCHLIEPHAAKE, Die Methoden der elektrischen Kurzwellenanwendung. WEISS, Methodik der Messung kurzschenkeliger Winkel an biologischen Objekten. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) Brosch. M. 9.—.

Handbuch der allgemeinen Chemie, Band VIII. R. KREMANN und ROB. MÜLLER, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation. Teil 2: Elektrolyse und Polarisation. (XI, 835 Seiten.) Mit 200 Abbildungen und 223 Tabellen. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Brosch. M. 74. —, geb. M. 78.—

Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden. Herausgegeben von R. ABEGG, FR. AUERBACH und I. KOPPEL. IV. Band, 3. Abt., 2. Teil B, Lieferung 1. (S. Hirzel, Leipzig 1930.) Geh. M. 45.—.

Korrespondenz S. FISCHER. Jahrgang I, Nr. 1, Oktober 1930. (S. Fischer, Berlin.)

Leipziger Vorträge 1930. Herausgegeben von P. DEBYE. Elektroneninterferenzen. (S. Hirzel, Leipzig 1930.) Kart. M. 6.—.

OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Herausgegeben von C. DRUCKER. (XIX, 979 Seiten.) Mit 630 Figuren im Text und 3 Tafeln. 5. neu bearbeitete Aufl. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Brosch. M. 49.—, geb. M. 52.—.

SCHMIDT, J., Jahrbuch der organischen Chemie. XV. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1928. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1930.) Brosch. M. 24.—, geb. M. 27.—; brosch. S 36.—, geb. S 40.50.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.